ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 MARS 1958.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Relation entre structure moléculaire et activité cancérogène dans trois séries d'hydrocarbures aromatiques hexacycliques.* Note (*) de MM. **Antoine Lacassagne, Nguyen P. Buu-Hoï** et **François Zajdela**.

Une étude comparative a été faite des pouvoirs cancérogènes du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène, de l'anthanthrène et de six homologues mono- et diméthylés de ces trois hydrocarbures hexacycliques. Dans le cas des deux dibenzopyrènes, la *méso*-méthylation fait décroître l'activité, alors qu'elle l'augmente dans le cas de l'anthanthrène.

Les relations entre constitution chimique et activité cancérogène sont relativement bien établies en ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques possédant un nombre de cycles benzéniques égal ou inférieur à cinq ([1]). Il n'en est pas encore de même dans le domaine des hydrocarbures hexacycliques. Nous rapportons ici les observations effectuées dans cet ordre d'idées, chez trois séries de ces derniers hydrocarbures,

Les trois corps de la *série du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène*, ont été testés par les deux procédés habituels : *a.* injections sous-cutanées (trois injections, à un mois d'intervalle, de 0,6 mg de la substance dissoute dans 2/10ᵉ de centimètre cube d'huile d'olive neutralisée et stérilisée); *b.* applications à la surface de la peau, deux fois par semaine d'une goutte de solution saturée dans l'orthodichlorobenzène. Celui-ci avait été choisi à cause de la faible solubilité des hydrocarbures hexacycliques dans les solvants habituels (acétone, benzène, xylène). Appliqué seul sur la peau, il provoque l'épilation suivie de repousse des poils; des applications poursuivies jusqu'à 14 mois n'ont donné aucune tumeur cutanée. En revanche, le dichlorobenzène augmente l'incidence de certaines tumeurs spontanées : adénome pulmonaire, hépatome.

Les six corps des séries du 3.4 : 8.9-*dibenzopyrène* et de l'*anthanthrène* n'ont été utilisés qu'en injection, à cause de leur toxicité qui entraîne une forte mortalité en administration transcutanée.

Afin d'avoir un élément de référence pour évaluer le pouvoir sarcomogène de ces différents composés, une expérience d'injections de 3.4-benzopyrène à des souris de la lignée XVII a été simultanément conduite.

Le tableau ci-dessous résume les résultats de dix expériences.

	En injections.			Par applications cutanées.				
					Papillomes.		Épithéliomas.	
Substances essayées.	Sexe et nombre des animaux.	Sarcomes.	Latence moyenne (jours).	Sexe et nombre des animaux.	Nombre.	Latence moyenne (jours).	Nombre.	Latence moyenne (jours).
3.4-benzopyrène	m 14	13	129					
	f 16	8	160					
3.4 : 9.10-D.B.P	m 17	17	75	m 23	21	83	8	219
	f 18	16	81,5					
5-méthyl-3.4 : 9.10-D.B.P.	m 10	6	159	m 10	3	267	0	
5.8-diméthyl-3.49 : 10-D.B.P.	f 10	0	–	f 10	1	356	0	
3.4 : 8.9-D.B.P	m 35	34	111					
	f 10	1	128					
5-méthyl-3.4 : 8.9-D.B.P.	m 7	2	218					
	f 7	3	236					
5.10-diméthyl-3.4:8.9-D.B.P.	m 14	0	–					
Anthanthrène	m 7	0	–					
	f 7	0	–					
6-méthylanthanthrène	m 14	1	353					
6.12-diméthylanthanthrène	m 14	4	247					

Discussion. — 1° En confirmation de nos expériences antérieures ([2]), le 3.4 : 9.10-*dibenzopyrène* apparaît comme le plus actif des composés

sarcomogènes actuellement connus. Utilisé par la voie percutanée, il se montre beaucoup moins cancérogène; il ne provoque que tardivement l'apparition d'épithéliomas. D'autre part, contrairement à ce qui avait été observé avec les hydrocarbures moins condensés (en particulier le 1.2-benzanthracène), l'introduction de groupes méthylés en position *méso* diminue le pouvoir cancérogène du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène au lieu de l'augmenter : le dérivé 5-méthylé (II), qu'on l'administre en injections ou en applications, est beaucoup moins actif que l'hydrocarbure non substitué. Quant au dérivé 5.8-diméthylé (III) il n'a fourni aucun sarcome, et seulement un papillome.

2° Dans le groupe du 3.4 : 8.9-*dibenzopyrène* également, la *méso-méthylation exerce une influence défavorable* sur le pouvoir cancérogène. En effet, si nous avons constaté [en accord avec Kleinenberg ([3])] que l'hydrocarbure de départ (IV) est très actif par injection (les temps de latence des sarcomes que nous avons obtenus sont légèrement plus longs que dans le cas du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène), l'activité du dérivé 5-méthylé (V) a été trouvée plus faible, et nulle celle du dérivé 5.10-diméthylé (VI).

3° Au contraire, dans le groupe de l'anthanthrène, cette même *méso*-méthylation favorise le pouvoir cancérogène : le 6.12-diméthylanthanthrène (IX) est nettement actif; le 6-méthylanthanthrène (VIII) n'a donné qu'un sarcome sur 14 animaux; l'anthanthrène (VII) non substitué est resté totalement inactif dans les mêmes conditions. Rappelons que,

d'après la théorie électronique, l'inactivité de l'anthanthrène constituait une exception à la règle qui reconnaît une corrélation entre densités électroniques dans les zones *méso*-phénanthréniques et pouvoir cancérogène ([4]).

D'après ces résultats, on voit que l'étude des relations entre constitution chimique et activité cancérogène, dans la série des hydrocarbures hexacycliques, promet un développement intéressant, comme cela fut le cas dans celle des hydrocarbures pentacycliques.

Au point de vue pratique, il importe de rappeler que les trois composés de base (I), (IV) et (VII) existent tous trois dans la fumée de tabac ([5]).

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) *Cf.* notamment : A. Lacassagne, *Les cancers produits par des substances chimiques exogènes*, Hermann, Paris, 1946.

([2]) A. Lacassagne, F. Zajdela, N. P. Buu-Hoï et H. Chalvet, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 273.

([3]) G. E. Kleinenberg, *Arch. Sc. biol. U.R.S.S.*, 51, 1938, p. 127.

([4]) A. Pullman et B. Pullman, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson et C[ie], Paris, 1955.

([5]) J. Bonnet et S. Neukomm, *Helv. chim. Acta*, 39, 1956, p. 1724; J. A. S. Gilbert et A. F. Lindsey, *Brit. J. Cancer*, 10, 1956, p. 642; E. L. Wynder et G. Wright, *Cancer*, 10, 1957, p. 255.

THERMOCHIMIE. — *Sur l'énergie dégagée dans l'ozonation des composés organiques à double liaison; données thermochimiques relatives aux ozonides.* Note (*) de M. **Émile Briner**.

Dans les très nombreux travaux publiés sur les ozonations de composés organiques à double liaison, on s'est surtout préoccupé de l'aspect chimique des problèmes, en laissant le plus souvent de côté l'étude de l'énergie mise en jeu dans ce type de réaction. Or, comme nous l'avons reconnu dans des recherches faites avec divers collaborateurs, ces ozonations se distinguent par plusieurs particularités thermochimiques, notamment par leur très forte exothermicité.

Voici, par exemple, quelques-unes des valeurs obtenues à l'aide d'une méthode calorimétrique directe, que nous avons établie et fréquemment utilisée ([1]). Ces valeurs se rapportent aux chaleurs, exprimées en kilocalories, dégagées par molécule-gramme d'ozone consommé; nous les désignons du nom de chaleur d'ozonation.

Isoeugénol	115	Isosafrol	111
Anéthol	128	Fumarate d'éthyle	114

A l'époque de ces déterminations, nous avions admis — comme on le faisait d'ailleurs assez généralement, surtout pour les oléfines — que l'ozonation

donne lieu, par la fixation d'une molécule d'ozone sur la double liaison, à la formation d'une molécule d'un ozonide, celui-ci se décomposant, par une hydrolyse ultérieure, en aldéhyde ou cétone et acide. Ainsi, l'ozonide étant le seul corps produit, la chaleur d'ozonation mesurera exactement la chaleur de la réaction de formation de 1 mol-g de l'ozonide à partir d'ozone et du composé organique à double liaison. Dans la suite, nous désignerons cette valeur, qui est la donnée énergétique la plus caractéristique de l'ozonide, du nom abrégé de « chaleur de formation de l'ozonide par ozonation » ([2]).

Mais des résultats et points de vue originaux dus à R. Criegee, et à ses collaborateurs ([3]), nous ont amené à reprendre, avec E. Dallwigk, l'étude, faite à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge, des réactions d'ozonation d'un certain nombre d'oléfines. Or, dans la plupart des cas, ces nouvelles mesures ([4]) ont montré que les ozonations donnent lieu, et dès leur début, à la formation, non seulement d'ozonides, mais aussi d'aldéhydes, en proportion plus ou moins élevée; par exemple, production d'aldéhyde benzoïque dans l'ozonation du trans-stilbène et des aldéhydes m.méthoxy.p.oxybenzoïque (vanilline) et acétique, dans celle de l'isoeugénol.

Dans ces conditions la chaleur dégagée par l'ozonation ne mesure plus seulement la chaleur de formation d'ozonides, mais en outre celle de la formation d'aldéhydes. Nous reviendrons ultérieurement sur les cas où, d'après les spectres d'absorption infrarouge, l'ozonation engendre uniquement des ozonides.

Reprenant l'examen des ozonations donnant naissance à la fois à des ozonides et à des aldéhydes, le problème s'est posé de déterminer la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation. La méthode calorimétrique directe, mentionnée plus haut, ne pourrait en effet convenir que si l'on était au clair sur l'équation chimique représentant les réactions de formation d'ozonides et d'aldéhydes à partir de composés à double liaison et d'ozone; toutefois des données expérimentales manquent encore sur ce point.

Nous avons eu recours alors à une méthode indirecte impliquant la connaissance des chaleurs de combustion du composé à double liaison et de son ozonide ([5]), elle est basée sur la relation ci-dessous

(1) $$Q_{f_{oz}} = C_P - C_{oz} - F_{O_3},$$

où $Q_{f_{oz}}$ désigne la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation, C_P et C_{oz}, respectivement, les chaleurs de combustion du composé à double liaison P et de son ozonide $P.O_3$, et F_{O_3}, la chaleur de formation de l'ozone.

Elle se démontre en partant de l'équation thermochimique de définition de la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation; soit

$$P + O_3 = P.O_3 + Q_{f_{oz}}$$

à laquelle on applique le principe thermochimique de Hess, ce qui donne

(2) $$Q_{f_{oz}} = F_{oz} - F_P - F_{O_3},$$

où F_P et F_{oz} sont respectivement les chaleurs de formation du composé P et de son ozonide $P.O_3$.

D'autre part, la combustion du composé P comporte la formation d'un même nombre de molécules CO_2 et H_2O que celle de son ozonide $P.O_3$; soit $14CO_2$ et $6H_2O$ dans la combustion du stilbène $C_{14}H_{12}$ et de son ozonide $C_{14}H_{12}O_3$.

Ainsi, en appliquant le principe de Hess aux deux équations thermochimiques représentant, l'une, la combustion de P, l'autre, celle de $P.O_3$, on constatera que la différence $F_{oz} - F_P$ égale la différence $C_P - C_{oz}$; ce qui conduit à la relation (1).

Les chaleurs de combustion du composé à double liaison et de son ozonide sont par conséquent à déterminer, pour autant qu'on ne les trouve pas dans les tables ou les publications. Quant à la chaleur de formation de l'ozone, sa valeur, indiquée dans les tables, est $F_{O_3} = -34,5$ kcal.

Application à l'ozonide de trans-stilbène. — Dans les tables, on trouve les chaleurs de combustion de nombreux composés organiques; c'est le cas notamment pour le stilbène (sans autre mention, il s'agit de l'isomère trans) dont la chaleur de combustion est $C_P = 1\,765$ kcal.

En revanche, des mesures de chaleur de combustion d'ozonides n'ont été effectuées que très rarement. Les ozonides sont en effet des corps généralement peu stables, certains même explosifs, dont la préparation, surtout à un degré de pureté suffisant, est difficile.

Mais, récemment, en collaboration avec E. Dallwigk, nous avons pu procéder à une série de déterminations ([6]) de la chaleur de combustion du trans-stilbène sur un produit cristallisé et soigneusement purifié, que le professeur R. Criegee ([7]) a eu l'obligeance de mettre à notre disposition; elles ont donné pour la chaleur de combustion (à pression constante) de l'ozonide, la valeur $C_{oz} = 1\,697$ kcal.

En introduisant dans la relation (1) cette valeur, ainsi que la chaleur de combustion du trans-stilbène, indiquée plus haut, on obtient, pour la chaleur de formation de l'ozonide par ozonation, la valeur $Q_{f_{oz}} = 102,5$ kcal. Cette forte exothermicité dénote la valeur élevée de l'affinité mise en jeu dans les processus de formation des ozonides.

Chaleur de scission des ozonides. — On sait que, sous l'action de l'eau, les ozonides peuvent subir une scission les transformant en un aldéhyde et un acide; par exemple, la scission de l'ozonide de stilbène donne, selon l'équation thermochimique (3) l'aldéhyde et l'acide benzoïques.

$$C_{14}H_{12}.O_3 = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CO_2H + Q_{sc}. \qquad (3)$$

Cependant, dans des recherches expérimentales antérieures, nous avons constaté, en particulier dans le cas de l'ozonation du stilbène ([8]), que la scission s'accomplissait spontanément, mais assez lentement. Du point de vue thermodynamique, il y avait donc un certain intérêt à connaître la valeur de la chaleur de scission.

Or, cette valeur peut se déduire ([5]) de la chaleur de combustion de l'ozonide,

si l'on connaît en outre les chaleurs de combustion de l'aldéhyde et de l'acide. La relation unissant ces grandeurs est :

(4) $$Q_{sc} = C_{oz} - C_{al} - C_{ac},$$

où Q_{sc} désigne la chaleur de scission et C_{oz}, C_{al} et C_{ac} respectivement les chaleurs de combustion de l'ozonide, de l'aldéhyde et de l'acide. Elle se démontre en appliquant le principe de Hess à l'équation thermochimique représentant la scission, dont la relation (3) est le type; ce qui donne

$$Q_{sc} = F_{al} + F_{ac} - F_{oz},$$

dans laquelle F_{al}, F_{ac} et F_{oz} désignent respectivement les chaleurs de formation de l'aldéhyde, de l'acide et de l'ozonide.

En suivant ensuite une voie entièrement semblable à celle que nous avons indiquée, pour la démonstration de la relation (1), on voit qu'on peut remplacer $F_{al} + F_{ac} - F_{oz}$ par $C_{oz} - C_{al} - C_{ac}$.

Appliquant la relation (4) à la scission de l'ozonide de trans-stilbène en y introduisant la chaleur de combustion mesurée de l'ozonide $C_{oz} = 1697$ kcal., la chaleur de combustion de l'aldéhyde benzoïque $C_{al} = 841,3$ kcal et celle de l'acide benzoïque $C_{ac} = 771,2$ kcal (ces deux dernières valeurs données dans les tables), on obtient pour la chaleur de scission la valeur Q_{sc}, $=84,5$kcal. C'est aussi une exothermicité élevée qui implique, pour la réaction de scission, une diminution très marquée de l'énergie libre. On comprend ainsi que cette scission puisse s'accomplir sans l'intervention d'un agent extérieur.

Comme on l'a relevé dans d'autres publications, cette scission a pu être mise en évidence d'une manière particulièrement nette, surtout pour l'ozonide de trans-stilbène, par voie chimique ([8]), ou en observant l'évolution avec le temps des bandes d'absorption infrarouge de l'ozonide, ainsi que de l'aldéhyde et de l'acide ([4]).

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) E. Briner, K. Ryffel et S. Nemitz, *Helv. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 357.

([2]) Ceci pour éviter une confusion avec la chaleur de formation de l'ozonide qui, selon la définition thermochimique, est la chaleur dégagée par la formation de l'ozonide à partir de ses éléments.

([3]) R. Criegee, A. Kerckow et H. Zinke, *Chem. Beritche*, 88, 1955, p. 1878.

([4]) E. Briner et E. Dallwigk, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1446, et *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 630; E. Dallwigk et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1826. E. Briner et E. Dallwigk, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1695. Toutes ces déterminations de spectres d'absorption infrarouge ont été faites, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à deux faisceaux, dans le Laboratoire de Chimie physique à Genève, Directeur Professeur B. Susz.

([5]) E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 591.

([6]) E. Briner et E. Dallwigk, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1978.

([7]) Sur les méthodes de préparations et de purifications des ozonides utilisées par le Professeur R. Griegee et ses collaborateurs, *voir* ([3]).

([8]) E. Briner et L. Aguadisch, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1941, p. 1505.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau le Tome VIII *du Système du Monde. Histoire des doctrines cosmologiques de Platon à Copernic*, par Pierre Duhem.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de trois fascicules des Réunions d'études et de mises au point tenues sous sa présidence : 1° *Les applications de la Mécanique ondulatoire à l'étude de la structure des molécules;* 2° *Physique et Biologie;* 3° *Propriétés et structure des noyaux.*

M. **Jean Piveteau** fait hommage à l'Académie des Tomes VI, 2e volume et VII du Traité de Paléontologie, publié sous sa direction. Ce tome VII consacré aux *Primates et à la paléontologie humaine*, est écrit par lui-même, ainsi que l'un des chapitres du tome VI, 2e partie, qui traite des *Mammifères et de leur évolution*. Les collaborateurs de ce dernier ouvrage sont : Mlle Colette Dechaseaux, MM. René Lavocat, Raymond Vaufrey, Jean Viret, Roger Saban, Robert Hoffstetter, Christian Guth et Samuel Schaub

M. **Pierre-Paul Grassé** fait hommage à l'Académie du Tome XIII du *Traité de Zoologie* dont il assure la direction. Ce tome se compose de trois volumes comptant au total 2 758 pages. Il est consacré à deux classes de Vertébrés : les Agnathes et les Poissons. Certains chapitres constituent de véritables œuvres originales, par exemple celui qui concerne les cyclostomes fossiles et qui a été rédigé par M. le Professeur Stensiö de Stockholm, celui qui est relatif aux organes électriques et dont M. le Professeur Fessard est l'auteur.

Les collaborateurs à ce tome sont : MM. Camille Arambourg, Jean Anthony, Léon Bertin, Paul Budker, Jacques Daget, H. Damas, Charles Devillers, Louis Fage, Alfred Fessard, Maurice Fontaine, Pol Gérard, Pierre-Paul Grassé, Jean Guibé, Yseult Le Danois, Jean-Pierre Lehman, Étienne Oemichen, Jean Pasteels, Jean Piveteau, André Rochon-Duvigneaud, Erik Stensio, Mlle Odette Tuzet et M. Jean Vivien.

M. **Umberto d'Ancona** adresse en hommage à l'Académie plusieurs fascicules concernant ses travaux de zoologie.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Léopold Escande**, **Jean Wyart**, **Georges-Albert Boutry** et **Pierre Denoix**, sont désignés pour constituer la délégation française à la *Conférence internationale sur l'information scientifique* qui doit se tenir à Washington du 16 au 21 novembre 1958, sur l'initiative du Conseil international des Unions scientifiques.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée des Journées de l'éclairage, organisées par l'*Association française des éclairagistes* à Reims, du 23 au 26 avril 1958.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur l'eustatisme et l'isostasie*, par Jean Lagrula ;

2° National Museum of Canada. *Folk-names of Canadian birds*, par W. L. Mc Atee ;

3° Id. *Belle-Anse*, par Marcel Rioux ;

4° *Réaumur et ses portraits*, par Jean Torlais ;

5° *Réaumur et le problème de la digestion*, par Jean Torlais ;

6° *Energia Atomica*, par G. E. Villar ;

7° Pakistan Council of scientific and industrial research (Karachi). *Pakistan Journal scientific and industrial research*, Vol. I, n° 1 ;

8° *Types of graphic representation of the periodic system of chemical elements*, par Edward G. Mazurs ;

9° Union internationale de physique pure et appliquée. *État au 1er janvier 1958. Procès-verbal de la neuvième Assemblée générale* (1957) ;

10° *La quimica a fines del siglo XIX*, par Jose Casares Gil, avec une étude sur l'auteur, par D. Ramon Portillo ;

11° Résultats des campagnes du « Professeur Lacaze Duthiers ». II. — *Algérie 1952 et Baléares 1953-1954*. Supplément n° 6 à « Vie et milieu » ;

12° *Betesgångens inverkan på växtlighet och mark i svenska naturbeten*, par Eliel Steen (Thèse, Uppsala) ;

13° Institut d'astrophysique de l'Université de Liège. Observatoire Royal de Belgique. *An atlas of nitrous oxide, methane and ozone infrared absorption bands*. Part I. *The photometric records, Nitrous oxide and methane bands from 2.8 to 8.9 microns*, par M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson. *Ozone bands from 3.2 to 10.2 microns*, par E. Vigroux, M. Migeotte, L. Neven, J. Swensson.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie générale des meilleures approximations*. Note de M. **Rudi Hirschfeld**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

On considère la meilleure approximation d'un vecteur par un sous-espace dans un espace de Banach. On obtient une condition suffisante pour l'existence d'une telle approximation, ainsi qu'une condition nécessaire et suffisante pour son unicité. Enfin, l'espace hilbertien est caractérisé.

1. Soit E un espace vectoriel normé, complet ou non, $G \subset E$ un sous-espace vectoriel fermé et x un vecteur arbitraire dans E. On définit la *meilleure approximation* de x par G comme

$$\| x - A_G \| = \operatorname*{Inf}_{g \in G} \| x - g \|.$$

A_G s'appellera l'*opérateur d'approximation*. Il y a des espaces E dans lesquels $A_G x$ n'existe pas toujours.

Définition. — 1° E possède la propriété d'*existence* (E) lorsque $A_G x$ existe pour chaque G et partout dans E; 2° E possède la propriété d'*unicité* (U) lorsque l'image $A_G x$ de x dans G est unique; 3° E possède la propriété de *linéarité* (L) si l'application A_G est linéaire.

Remarques. — (i) Pour la théorie générale des meilleures approximations dans laquelle (E) et (U) sont fondamentales, *voir* ([1]), chap. I;

(ii) On déduit d'un résultat de F. Riesz ([6]) que tout E possède (E) par rapport aux sous-espaces G de dimensions *finies*;

(iii) Comme G. Krein a démontré [*voir* ([1]), § 9] pour que E satisfasse (U) il *suffit* que E soit strictement convexe, c'est-à-dire que

$$\| x \| = \| y \| = 1, \qquad x \neq y \qquad \text{entraînent} \quad \| \lambda x + (1 - \lambda) y \| < 1 \qquad (0 < \lambda < 1);$$

(iv) Une propriété très intéressante, dont notre (L) est un cas spécial, est donnée dans ([5]), § 3, où l'on trouvera les beaux résultats de J. Favard.

2. Théorème 1. — *Chaque espace réflexif (donc complet)* E *possède la propriété* (E).

En effet, la boule $\| x \| \leq 1$ dans E étant compacte, on n'a qu'à appliquer le théorème de M. M. Day [*voir* ([2]), p. 117, Ex. 1 *b*] que G-x contient un point minimal au moins. Remarquons que A. F. Monna ([3]) a obtenu (E) pour une classe assez étendue d'espaces de Banach non archimédiens qui, en général, ne sont pas réflexifs [([4]), p. 471].

Théorème 2. — *Le dual fort d'un espace vectoriel normé possède la propriété* (E) *relative aux sous-espaces régulièrement fermés.*

En complétant le théorème de M. G. Krein, nous avons le :

Théorème 3. — *Pour que* E *possède la propriété* (U) *il faut et il suffit que* E *soit strictement convexe.*

En effet, on établira sans peine successivement les propriétés suivantes :

a. lorsque E possède (U), un ensemble convexe dans E ne peut avoir qu'un seul point minimal, au plus;

b. lorsque chaque ensemble convexe dans E ne possède qu'un seul point minimal, au plus, E doit être strictement convexe.

3. Dans l'espace hilbertien, on a toujours $\| A_G x \| \leq \| x \|$ puisque A_G est la projection orthogonale de E dans G. Dans le théorème qui va suivre, les hypothèses sont très faibles.

Théorème 4. — *Soit* E *un espace vectoriel normé de dimension* ≥ 3, *complet ou*

non, possédant ou non les propriétés (E) *et* (U). *Supposons que l'opérateur d'approximation* (*qui, d'après F. Riesz, existe pour tout* G *à dimension finie*) *satisfasse à l'inégalité*

$$\|A_G x\| \leq \|x\| \qquad (x \in E)$$

pour chaque sous-espace vectoriel G *de dimension* = 2.

Alors, E *doit être un espace préhilbertien et par conséquent aura les propriétés* (E) *et* (U).

Pour commencer, on peut se ramener au cas où E est de dimension = 3 [*voir* ([2]), p. 138, Ex. 2]. On démontrera ensuite que chaque $x \in E$ peut se décomposer, d'une manière unique, en

$$x = A_G x + a(x)(x' - A_G x'),$$

où $a(x)$ désigne un nombre complexe et x' un élément arbitraire de E — G. Il en découle que chaque plan homogène G dans E a une projection, à savoir A_G de norme = 1. Un théorème de N. Bourbaki affirme que E est donc un espace préhilbertien [*voir* ([2]), p. 142, Ex. 12 et 13]; il suffit ensuite d'appliquer le théorème 4 de ([2]), p. 132.

Le fait que, dans un espace préhilbertien, l'opérateur de la meilleure approximation A_G devient une projection orthogonale sur G, a des conséquences intéressantes dans des cas particuliers ; par exemple, un problème de la théorie des tourbillons avait conduit J. Kampé de Fériet ([7]) à étudier l'approximation d'une fonction à carré sommable par une fonction polyharmonique.

Considérons dans $L^2(D)$, où D désigne un domaine ouvert et borné dans R^q, la classe des fonctions réelles polyharmoniques d'ordre p. On voit que cette classe forme un sous-espace fermé $\mathcal{A}_p$; posons

$$A_{\mathcal{A}_p} x = \mathfrak{M}_p x.$$

Comme J. Kampé de Fériet l'a démontré, l'approximation de x par la fonction p-harmonique $\mathfrak{M}_p x$, qu'il nomme la moyenne p-harmonique de x, satisfait :

$$\lim_{p \to \infty} \|x - \mathfrak{M}_p x\| = 0.$$

De plus, elle peut être calculée explicitement, sous des conditions très générales pour x, sans avoir recours à une base orthogonale dans $\mathcal{A}_p$.

4. Dans notre dernier théorème, nous verrons qu'on ne doit pas s'attendre en général à la linéarité de l'opérateur A_G. Comme une contribution au problème discuté par S. M. Nikolsky [([5]), § 3], nous avons le :

Théorème 5. — *Soit* E *un espace vectoriel réel normé de dimensions* ≥ 3. *Supposons que l'opérateur de la meilleure approximation* A_G (*qui, comme on le sait, est défini pour tout* G *de dimension finie*) *soit linéaire pour chaque droite homogène* G. *Alors,* E *sera un espace préhilbertien possédant la propriété* (L).

Soit (z) la droite homogène engendrée par $z \neq 0$ et soit $A_G x = 0$; on aura

$$\|x - A_{(z)} x\| = \|x\| \leq \|x - az\| \qquad (-\infty < a < +\infty).$$

Autrement dit, z est quasi normal à x. Comme $A_{(z)}x$ ne peut prendre qu'une seule valeur, le fait que z est quasi normal à x, implique $A_{(z)}x = 0$. Enfin, la linéarité de $A_{(z)}$ montre que, lorsque, en outre, z est quasi normal à y, z sera aussi quasi normal à $x+y$. Cela signifie que E est un espace préhilbertien [*voir* (2), p. 114, Ex. 14 *d*] et l'on sait qu'un tel espace possède (L) [*voir* (2), p. 135, th. 2].

Une exposition plus détaillée paraîtra dans un autre périodique.

(1) N. I. Achieser, *Vorlesungen über Approximationstheorie*, Berlin, 1953.
(2) N. Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. III-V, Paris, 1955.
(3) A. F. Monna, *Proc. Kon. Ned. Akad. van Wetensch.*, 49, 1946, p. 1142-1152.
(4) A. F. Monna, *Indag. Math.*, 19, 1957, p. 468-476.
(5) S. M. Nikolsky, *Proc. Intern. Congr. Math.*, 1954, Amsterdam, vol. 1, p. 371-382.
(6) F. Riesz, *Acta Math.*, 41, 1918, p. 71-98.
(7) J. Kampé de Fériet, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 621.

Équations intégrales. — *Conditions nécessaires et suffisantes de résolubilité de l'équation intégrale de M. H. Villat.* Note (*) de M. **Liviu I. Todor**, présentée par M. Henri Villat.

Les résultats donnés dans une Note antérieure (1) permettent l'étude de l'équation intégrale de M. H. Villat. En conservant les mêmes notations, soit l'équation intégrale de M. H. Villat (2)

$$(1)\qquad \frac{1}{2}\mathrm{V}(\mathrm{P}') - \frac{1}{4\pi}\iint_{\mathrm{S}} \operatorname{grad}_{\mathrm{P}'}\frac{1}{r_{\mathrm{PP}'}}[\bar{n}(\mathrm{P})\times\mathrm{V}(\mathrm{P})]\,d\sigma_{\mathrm{P}} = \bar{\mathrm{F}}(\mathrm{P}') \qquad (\mathrm{P}'\in\mathrm{S}),$$

où $\bar{\mathrm{F}}$ est un vecteur continu arbitraire donné sur S; nous considérons l'équation (1) indépendamment du problème de Poincaré-Stekloff.

Soient de même les équations intégrales

$$(2)\qquad \frac{1}{2}\mathrm{V}(\mathrm{P}') - \frac{1}{4\pi}\iint_{\mathrm{S}} \mathfrak{M}(\mathrm{P}',\mathrm{P}).\mathrm{V}(\mathrm{P})\,d\sigma_{\mathrm{P}} = \mathrm{F}(\mathrm{P}') \qquad (\mathrm{P}'\in\mathrm{S}),$$

et

$$(3)\qquad \frac{1}{2}[\mathrm{V}(\mathrm{P}'), v(\mathrm{P}')] - \frac{1}{4\pi}\iint_{\mathrm{S}} \mathfrak{M}^*(\mathrm{P}',\mathrm{P}).[\mathrm{V}(\mathrm{P}), v(\mathrm{P})]\,d\sigma_{\mathrm{P}} = [\bar{\mathrm{F}}(\mathrm{P}'), f(\mathrm{P}')] \qquad (\mathrm{P}\in\mathrm{S}),$$

le vecteur F étant le même dans ces trois équations, tandis que dans l'équation (3) f est une fonction qui sera déterminée ultérieurement. L'étude directe de l'équation (1) présentant des difficultés, on a recours aux composantes U, V, W, v du demi-vecteur $[\bar{\mathrm{V}}, v]$. Cela nous conduit à l'équation (3), mais il faut d'abord montrer l'équivalence de l'équation (1) avec (3). On a les deux théorèmes :

a. Si

$$(4)\qquad \iint_{\mathrm{S}} \bar{\mathrm{F}}(\mathrm{P}).\bar{n}(\mathrm{P})\,d\sigma_{\mathrm{P}} = 0,$$

les équations (1) *et* (2) *sont résolubles en même temps.*

b. Si l'équation (3) *est résoluble pour un second membre* $|\overline{F}, f|$ *donné, l'équation* (2) *l'est aussi, pour le même vecteur* $\overline{F}$. *Si l'équation* (2) *est résoluble pour un second membre donné* $\overline{F}$, *on peut toujours trouver une fonction* f *telle que l'équation* (3) *soit résoluble pour le demi-vecteur* $[\overline{F}, f]$.

Ainsi les conditions de résolubilité de l'équation de M. H. Villat seront celle de l'équation (3) auxquelles nous ajouterons la condition (4). Les équations (1), (2) et (3) sont singulières, avec des singularités fortes et ainsi elles sont analogues aux équations intégrales singulières à noyaux de Cauchy. Mais elles sont aussi irrégulières en ce sens qu'on ne peut leur appliquer les théorèmes de Fredholm ou ceux de Nœther. Nous avons obtenu la condition de résolubilité de l'équation (3), sous la forme

$$(5)\qquad \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}^*(M, P)\big[F(P), f(P)\big]\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (M \in D).$$

En utilisant la matrice $\mathfrak{M}$ cette condition revient à

$$(6)\qquad \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(M, P).F(P)\,d\sigma_P + \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{n(P)\times S_{MP}}{r_{MP}^2} f(P)\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (M \in D),$$

$$(7)\qquad \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{\cos\varphi}{r_{MP}^2} f(P)\,d\sigma_P - \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{\big[n(P)\times S_{MP}\big].F(P)}{r_{MP}^2}\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (M \in D).$$

Les conditions (6) et (7) sont également nécessaires pour la résolubilité de l'équation (1), mais alors l'équation (7) servira pour déterminer la fonction f. Ainsi les conditions nécessaires et suffisantes pour la résolubilité de l'équation intégrale de M. H. Villat sont (4), (6) et (7). Si le vecteur $\overline{F}$ est hölderien sur S, les conditions (6) et (7) peuvent être écrites sous la forme

$$(8)\quad \frac{1}{2}\overline{F}(P') + \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(P', P).\overline{F}(P)\,d\sigma_{P'} + \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{\overline{n}(P)\times S_{P'P}}{r_{P'P}^2} f(P)\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (P' \in S),$$

$$(9)\quad \frac{1}{2}f(P') - \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{\cos\varphi}{r_{P'P}^2} f(P)\,d\sigma_P - \frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{\big[n(P')\times \overline{S}_{P'P}\big].F(P)}{r_{P'P}^2}\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (P' \in S).$$

L'équation (9) pour la détermination de f est celle qui intervient dans la résolution du problème de Dirichlet intérieur dans le domaine D.

Dans le cas le plus important où le vecteur F a une circulation nulle pour tout contour fermé $C \subset S$, l'équation (9) devient homogène et la fonction f se réduira à des constantes sur chacune des surfaces S_j qui forment la frontière S et alors la condition (8) deviendra :

$$(10)\qquad \frac{1}{2}\overline{F}(P') + \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(P', P).\overline{F}(P')\,d\sigma_P \equiv 0 \qquad (P' \in S).$$

Si le second membre F de l'équation (1) provient d'un problème de Poincaré-Stekloff les conditions (4), (6), (7), (8), (9) sont toujours remplies.

Si l'équation intégrale de M. H. Villat est résoluble, il y a une seule solution continue.

Si le vecteur $\overline{F}$ a une circulation nulle pour tout contour fermé C de S, la solution, si elle existe, a la même propriété.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1360.

(2) H. Villat, *Théorie des Tourbillons*, Gauthier-Villars, 1930, p. 26 et suiv.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus strictement markoviens.*

Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Georges Darmois.

L'attention a été attirée depuis quelques années sur la nécessité de distinguer plusieurs définitions, plus ou moins strictes, de la notion de processus markovien. Celles qu'on adopte généralement ne me semblent pas heureuses; elles donnent trop d'importance à un phénomène accessoire. On trouvera ici l'esquisse d'une théorie basée sur d'autres définitions qui facilitent la solution des problèmes fondamentaux. Je pense l'exposer ailleurs plus complètement (1).

1. Une fonction aléatoire $X(t)$ est dite *markovienne*, ou *faiblement markovienne*, si, quelle que soit la suite de nombres croissants t_n, la suite des $X(t_n)$ est une chaîne simple de Markov. Elle est *strictement markovienne* si, à tout instant t, la valeur actuelle $X(t)=x$ étant connue, la probabilité conditionnelle de n'importe quel événement ne dépendant que de l'avenir n'est *sûrement* jamais modifiée par la connaissance totale ou partielle du passé. Si cette indépendance complète du passé et de l'avenir n'est que *presque sûre*, c'est-à-dire si elle est vérifiée sauf peut-être pour un ensemble E_t tel que

$$\Pr\{X(t)\in E_t\}=0, \tag{1}$$

la fonction $X(t)$ est *presque strictement markovienne* (2).

La *définition faible* d'une fonction $X(t)$ est connue si, pour n'importe quelle suite finie de nombres t_ν, on connaît la loi jointe des $X(t_\nu)$; on la connaît alors aussi pour n'importe quelle suite infinie, donc pour n'importe quel ensemble dénombrable partout dense. Dans le cas d'une fonction markovienne, en supposant pour fixer les idées que ses valeurs x soient des points d'un espace euclidien $\mathcal{E}$ à N dimensions ($N<\infty$), la définition faible se ramène à la donnée de la *probabilité de transition* $P(x';t,t'\mid x)$ $(t'>t)$ qui est la fonction de répartition de $X(t')$ dans l'hypothèse $X(t)=x$. C'est donc une fonction de répartition en x', vérifiant l'équation de Chapman-Kolmogorov

$$P(x';t,t'\mid x)=\int P(x';u,t'\mid y)\,d_y P(y;t,u\mid x)\qquad (t<u<t'). \tag{2}$$

Nous considérerons comme non distincte de P toute fonction P^* telle que la substitution de $P^*(x';u,t'\mid y)$ à $P(x;u,t'\mid y)$ ne change pas le second membre de cette formule.

Pour *définir complètement* X(.), on peut représenter cette fonction par un point ω d'un espace Ω, de manière que X(t) soit une fonction certaine de t et ω. La probabilité est alors une fonction complètement additive des sous-ensembles $\mathcal{R}$ de Ω, bien définie pour une famille borélienne dont nous supposerons essentiellement qu'elle comprenne tous les ensembles $X(t) < x$. Alors la définition complète implique la définition faible.

2. Problème 1. — *La fonction* P *étant donnée, en déduire la définition complète d'une fonction markovienne ayant* P *comme probabilité de transition.*

Pour le résoudre, donnons-nous une suite de nombres t_n formant un ensemble partout dense dans (t_0, ∞), et partons d'une loi donnée pour $X(t_0)$. En utilisant tantôt directement la fonction P, tantôt une formule d'interpolation bien connue, on peut définir successivement tous les $X(t_n)$, et obtenir ainsi une définition constructive de l'ensemble des $X(t_n)$.

Définissons maintenant $X(t)$ pour les autres valeurs de t. Chacune de ces valeurs est à la fois limite d'une suite de nombres croissants t'_p et d'une suite de nombres décroissants t''_p, tous choisis parmi les t_n. Soit X_p l'approximation de $X(t)$ obtenue en appliquant la formule d'interpolation dans (t'_p, t''_p). On déduit aisément d'un théorème connu (P. Lévy, *Variables aléatoires*, théorème 41) que, presque sûrement, les lois des X_n tendent vers une loi limite $\mathcal{L}_t$. Chaque $X(t)$ (certain, ou effectivement aléatoire) étant défini par cette loi, on obtient presque sûrement une fonction aléatoire bien définie, sauf peut-être sur un ensemble e de mesure nulle et tel qu'aucun t donné d'avance n'ait une probabilité positive de lui appartenir.

Il n'y a d'ailleurs, si $t \in e$, aucune incompatibilité qui empêche de définir $X(t)$. Il y a indétermination, et il faut une convention nouvelle pour choisir une des définitions possibles et obtenir une définition complète de $X(t)$; ainsi la fonction de Poisson peut à volonté être supposée continue à gauche ou à droite.

Il y a d'ailleurs toujours une extraordinaire variété de fonctions faiblement markoviennes ayant la même probabilité de transition. On démontre que : *celles qu'on vient de définir sont toujours presque strictement markoviennes.*

3. Problème 2. — *Définir une fonction strictement markovienne ayant une probabilité de transition donnée.*

Le résultat du n° 2 nous permet de partir d'une fonction presque strictement markovienne $X(t)$ ayant la probabilité de transition donnée. Si elle n'est pas strictement markovienne, c'est que les ensembles singuliers E_t ne sont pas tous vides. On peut alors remplacer $X(t)$ par une autre fonction $X^\star(t)$ qui n'en diffère que pour les valeurs de t pour lesquelles $X(t) \in E_t$. Il résulte de (1) que $X(t)$ et $X^\star(t)$ ont la même probabilité de transition (des valeurs *singulières* étant seules négligées).

On peut alors utiliser une idée de D. Ray [3], en considérant $\mathcal{E}_N$ comme une section d'un espace plus étendu $\mathcal{E}^\star$. Chaque $x \in E_t$ peut alors être considéré

comme la projection d'un ensemble de points $x^\star$ assez puissant pour que la donnée de la valeur $x^\star$ de $X^\star(t)$ indique que $X(t)=x$ et donne en outre tous les renseignements déduits du passé pouvant influer sur l'avenir. Cette fonction $X^\star(t)$ est strictement stationnaire.

4. Appelons *instant initial de Chung* ce que cet auteur appelle *optional starting time*, c'est-à-dire une valeur T de t, presque sûrement bien définie si la fonction X est connue, et telle que, pour savoir si $T \leq t$, il suffise de connaître $X(u)$ pour $u \leq t$. L'hypothèse $T=t$ ne peut donc pas changer les prévisions relatives à l'avenir si $X(u)$ est connu pour $u \leq t$. Si donc la fonction $X(t)$ est strictement markovienne, les prévisions relatives à l'avenir, qui ne dépendent que de t et de la valeur actuelle $X(t)$, sont les mêmes si t est un nombre donné d'avance ou si l'on a choisi ce nombre parce que c'est la valeur de T.

En particulier, si le processus est strictement markovien et stationnaire, et si la définition de T implique que $X(T)$ ait sûrement une valeur donnée x, les prévisions relatives à la fonction $Y(\tau)=X(T+\tau)$ sont connues d'avance ; ce sont celles qu'on ferait à partir d'un instant quelconque t si l'on sait que $X(t)=x$.

Exemple. — Prenons pour $X(t)$, soit la fonction de Poisson, supposée continue à droite, soit celle du mouvement brownien, et pour T l'instant où cette fonction prend pour la première fois une valeur donnée x (entière pour la fonction de Poisson). Alors la définition complète de $Y(\tau)-x=X(T+\tau)-x$ dans $(0,\infty)$ est indépendante du passé et identique à celle de $X(\tau)-X(0)$ [4].

(1) Je voudrais rectifier une erreur d'une Note antérieure, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1772). La formule (2) est fausse. Le théorème 2 est tout de même exact; sa démonstration est indiquée dans un travail en cours d'impression.

(2) Ces définitions sont déjà indiquées dans un travail en cours d'impression, développant deux conférences faites à Oxford et à Paris à la fin de 1957. Mais lors de ces conférences j'avais appelé strictement markoviens les processus que, dans le texte définitif comme dans la présente Note, j'appelle presque strictement markoviens.

(3) Il s'agit d'un travail non encore publié, dont l'idée principale m'a été indiquée par W. Feller. Je pense que l'idée de simplifier la démonstration du théorème de Ray à l'aide des résultats du n° 2 ci-dessus est nouvelle.

(4) Je n'ai pas compris pourquoi certains auteurs ont cru que la vérification de ces résultats était nécessaire. Je m'efforcerai, en développant cette Note, de montrer que la méthode intuitive est aussi parfaitement rigoureuse.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la prévision linéaire des processus stochastiques vectoriels à densité spectrale bornée.* Note de MM. **Norbert Wiener** et **Pesi Masani**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous donnons un résumé de notre solution du problème de prévision pour un processus stochastique, discret stationnaire, et vectoriel de dimensions q, dont les valeurs caractéristiques de la matrice de densité spectrale ainsi que de son inverse sont bornées. Nous employons un algorithme que nous construisons pour obtenir la fonction génératrice du processus.

1. Soit $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{+\infty}$ un processus stochastique (P. S.), vectoriel, et de rang maximal [(4), § 6]. [Pour la terminologie et les notations, *voir* notre Mémoire (4)]. Chaque $\mathbf{f}_n$ est une fonction de la classe L_2 sur un espace Ω de probabilité, avec valeurs vectorielles à q dimensions. Soit $\mathfrak{M}_\infty$ l'espace fermé, linéaire engendré par les $\mathbf{f}_k$; ici nous prenons les combinaisons linéaires avec coefficients matriciels, $(q\times q)$, dans la topologie de convergence en moyenne pour chaque composante. Soit $\mathfrak{M}_n$ le sous-espace de $\mathfrak{M}_\infty$ obtenu lorsque $k\leq n$. Nous désignons la *matrice de Gram* $[\varphi^{(i)}, \psi^{(j)}]$ de deux vecteurs $\boldsymbol{\varphi}=(\varphi^{(i)})_{i=1}^{q}$, $\boldsymbol{\psi}=(\psi^{(j)})_{j=1}^{q}$ dans $\mathfrak{M}_\infty$ par $(\boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\psi})$.

Puisque le P. S. est stationnaire

$$(1.1)\qquad (\mathbf{f}_m, \mathbf{f}_n) = \boldsymbol{\Gamma}_{m-n}$$

ne dépend que de la différence $m-n$. Soit

$$(1.2)\qquad \hat{\mathbf{f}}_\nu = (\mathbf{f}_\nu \mid \mathfrak{M}_0) = \lim_{n\to\infty} \sum_{k=0}^{n} \mathbf{A}_{\nu k}^{(n)} \mathbf{f}_{-k},$$

la projection orthogonale de $\mathbf{f}_\nu$ sur $\mathfrak{M}_0$ [(4), § 5], que nous appellerons le *préviseur linéaire pour un délai* ν. Le *problème de prévision* est d'exprimer les matrices $\mathbf{A}_{\nu k}^{(n)}$ et la *matrice d'erreur* pour le délai ν

$$(1.3)\qquad \mathbf{G}_\nu = (\mathbf{f}_\nu - \hat{\mathbf{f}}_\nu, \mathbf{f}_\nu - \hat{\mathbf{f}}_\nu)$$

en fonction des matrices $\boldsymbol{\Gamma}_n$ de covariance.

Dans la suite nous désignerons par L_p, $0 < p \leq \infty$, la classe de toutes les fonctions $\boldsymbol{\Phi}$ (à valeurs) matricielles $q\times q$, dont les composantes sont fonctions, complexes, de classe L_p, sur le cercle $C=[|z|=1]$ du plan complexe. Quand $p\geq 1$, $\boldsymbol{\Phi}$ possède une série de Fourier,

$$\boldsymbol{\Phi}(e^{i\theta}) \sim \sum_{k=-\infty}^{\infty}{}' \mathbf{A}_k e^{ki\theta}, \qquad \mathbf{A}_k = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-ki\theta}\boldsymbol{\Phi}(e^{i\theta})\,d\theta.$$

L_2 est un espace de Hilbert avec le produit scalaire et la norme

$$(1.4)\qquad ((\boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{\Psi})) = \operatorname{trace}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \boldsymbol{\Phi}(e^{i\theta})\boldsymbol{\Psi}^*(e^{i\theta})\,d\theta, \qquad \|\boldsymbol{\Phi}\| = \sqrt{((\boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{\Phi}))},$$

(* matrice adjointe). Si $\boldsymbol{\Phi}\in L_2$, le théorème de Riesz-Fischer nous permet de définir les fonctions associées :

$$\boldsymbol{\Phi}_+ \sim \sum_{k=1}^{\infty}{}' \mathbf{A}_k e^{ki\theta}, \qquad \boldsymbol{\Phi}_{0+} \sim \sum_{k=0}^{\infty}{}' \mathbf{A}_k e^{ki\theta},$$

et pareillement $\boldsymbol{\Phi}_-$, $\boldsymbol{\Phi}_{0-}$. On désigne par L_2^+, L_2^{0+}, etc., les sous-espaces fermés de L_2, formés par les fonctions du type $\boldsymbol{\Phi}_+$, $\boldsymbol{\Phi}_{0+}$, etc.

2. Soit $\mathbf{F}$ la distribution spectrale d'un P. S. $(\mathbf{f}_n)_{-\infty}^{\infty}$, régulier de rang maximal [(4), § 7]. D'après (4), 6.13, 7.7, $\mathbf{F}$ est une fonction, matricielle $q \times q$, absolument continue. Donc $\mathbf{F}'$ est une densité spectrale :

$$(2.1)\qquad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) \sim \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathbf{\Gamma}_k e^{ki\theta} \in \mathrm{L}_1 \qquad [cf.\ (1.1)].$$

Soit $\mathrm{L}_{2,\mathbf{F}}$ l'espace de toutes les fonctions $\mathbf{\Phi}$, matricielles $q \times q$ sur C, telles que $\mathbf{\Phi}\mathbf{F}'\mathbf{\Phi}^{\star} \in \mathrm{L}_1$. Alors $\mathrm{L}_{2,\mathbf{F}}$ est un espace de Hilbert avec le produit scalaire et la norme

$$(2.2)\qquad ((\mathbf{\Phi}, \mathbf{\Psi}))_{\mathbf{F}} = \mathrm{trace}(\mathbf{\Phi}, \mathbf{\Psi})_{\mathbf{F}}, \qquad \text{où} \quad (\mathbf{\Phi}, \mathbf{\Psi})_{\mathbf{F}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \mathbf{\Phi}\mathbf{F}'\mathbf{\Psi}^{\star}\, d\theta,$$

$$(2.3)\qquad \|\mathbf{\Phi}\|_{\mathbf{F}} = \sqrt{((\mathbf{\Phi}, \mathbf{\Phi}))_{\mathbf{F}}}.$$

2.4. Théorème. — *Si* $\boldsymbol{\varphi} = \lim_{n\to\infty} \sum_{k=-n}^{n} \mathbf{A}_k^{(n)} \mathbf{f}_{-k} \in \mathfrak{M}_{\infty}$, *alors*

$$\mathbf{\Phi} = \lim_{n\to\infty} \sum_{k=-n}^{n} \mathbf{A}_k^{(n)} e^{ki\theta} \in \mathrm{L}_{2,\mathbf{F}},$$

où l'on prend la dernière limite avec la norme (2.3). *Cette correspondance entre* $\boldsymbol{\varphi}$ *et* $\mathbf{\Phi}$ *est une isomorphie de* $\mathfrak{M}_{\infty}$ *sur* $\mathrm{L}_{2,\mathbf{F}}$, *pour laquelle si* Ψ *correspond à* $\boldsymbol{\psi}$, *nous avons* $(\boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\psi}) = (\Phi, \Psi)_{\mathbf{F}}$.

Pour démontrer ce théorème [donné par Kolmogorov (1) pour $q = 1$] soit

$$(2.5)\qquad \mathbf{g}_n = \mathbf{f}_n - (\mathbf{f}_n \mid \mathfrak{M}_{n-1}), \qquad \mathbf{h}_n = \frac{1}{|\mathbf{g}_n|}\mathbf{g}_n, \qquad \mathbf{G} = (\mathbf{g}_0, \mathbf{g}_0).$$

D'après (4), 6.11, 6.13 et 7.7 :

$$(2.6)\qquad \mathbf{f}_n = \sum_{k=0}^{n} \mathbf{C}_k \mathbf{h}_{n-k}, \qquad \mathbf{C}_0 = \sqrt{\mathbf{G}}.$$

$$(2.7)\qquad \mathbf{F}'(e^{i\theta}) = \mathbf{\Phi}(e^{i\theta})\,\mathbf{\Phi}^{\star}(e^{i\theta}) \text{ p. p.}; \qquad \mathbf{\Phi}(e^{i\theta}) \sim \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{C}_k e^{ki\theta} \in \mathrm{L}_2^{0+}.$$

La fonction aléatoire $\mathbf{h}_n$, la matrice $\mathbf{G}$ et la fonction $\mathbf{\Phi}$ sont nommées l'*innovation normalisée* de $\mathbf{f}_n$, la *matrice d'erreur pour délai* 1 et la *fonction génératrice*, respectivement. Pour démontrer 2.4 nous emploierons le :

2.8. Lemme. — *La fonction* $e^{-ni\theta}\mathbf{\Phi}^{-1}$ *appartient à* $\mathrm{L}_{2,\mathbf{F}}$ *et correspond à l'innovation* $\mathbf{h}_n \in \mathfrak{M}_{\infty}$.

De 2.4 et 2.8 il s'ensuit qu'au préviseur linéaire $\hat{\mathbf{f}}_{\nu} \in \mathfrak{M}_{\nu}$, défini par (1.2), correspond la fonction

$$(2.9)\qquad \mathbf{Y}_{\nu}(e^{i\theta}) = [e^{-\nu i\theta}\mathbf{\Phi}(e^{i\theta})]_{0+}\mathbf{\Phi}^{-1}(e^{i\theta}) \in \mathrm{L}_{2,\mathbf{F}}.$$

3. Nous faisons maintenant l'hypothèse suivante :

3.1 Hypothèse. — *Toutes les valeurs caractéristiques des matrices* $\mathbf{F}'(e^{i\theta})$,

$0 \leq \theta \leq 2\pi$, où $\mathbf{F}'$ est la densité spectrale, se trouvent entre deux nombres λ, λ' tels que $0 < \lambda \leq \lambda' < \infty$.

3.2. Théorème. — *Sous l'hypothèse 3.1 on trouve que : a. la réciproque Φ^{-1} de la fonction génératrice appartient à L_∞^0 ; b. le préviseur linéaire est donné par la série unique, convergeant en moyenne :*

$$\mathbf{f}_\nu = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{E}_{\nu k} \mathbf{f}_{-k}, \qquad \mathbf{E}_{\nu k} = \sum_{n=0}^{k} \mathbf{C}_{\nu+n} \mathbf{D}_{k-n},$$

où $\mathbf{C}_k$, $\mathbf{D}_k$ sont les $k^{\text{ièmes}}$ coefficients de Fourier de Φ, Φ^{-1}.

Démonstration. — Par 3.1 $L_{2,F}$ et L_2 deviennent des espaces topologiques identiques. En outre, la somme des sous-espaces (à une dimension) engendrés par chaque $\mathbf{f}_{-k}$, $k \geq 0$, est fermée, et donc identique au sous-espace $\mathfrak{M}_0$ défini dans le paragraphe 1. Puisque d'après (2.5) $\mathbf{h}_0 \in \mathfrak{M}_0$, on obtient

$$\mathbf{h}_0 = \lim_{n \to \infty} \sum_{k=0}^{n} \mathbf{D}_k \mathbf{f}_{-k}.$$

Pour compléter la démonstration, nous employons les résultats 2.4 et 2.8 et le fait qu'au préviseur $\hat{\mathbf{f}}_\nu$ correspond la fonction $\mathbf{Y}_\nu$ définie par (2.9).

Il est clair que ce dernier théorème réduit le problème de prévision à la détermination de la fonction génératrice Φ.

(1) A. Kolmogorov, *Bull. Math. Univ. Moscou*, 2, n° 6, 1941, 40 pages.
(2) P. Masani, *Proc. London Math. Soc.*, 1956, p. 59-69.
(3) N. Wiener, *Comment. Math. Helvet.*, 29, 1955, p. 97-111.
(4) N. Wiener et P. Masani, *Acta Math.*, 98, 1957, p. 111-150.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur la mesure de transfert de chaleur et de la température athermane dans les souffleries supersoniques à rafales.* Note (*) de MM. **Jacques Valensi**, **P. Madier** et **P. Issartier**, présentée par M. Maurice Roy.

La présente Note décrit une méthode simple de mesure, utilisable dans les souffleries à rafales et qui peut être avantageusement substituée aux méthodes plus laborieuses utilisées dans les souffleries à fonctionnement continu. Cette méthode est basée sur l'emploi de modèles moulés, en matière plastique moussante de conductibilité et de diffusivité thermiques négligeables, et qui comportent, aux points où la mesure doit être effectuée, des pastilles métalliques de faible superficie et de très faible épaisseur, épousant la surface extérieure du modèle et porteuses d'un thermocouple soudé à leur revers. D'autres thermocouples peuvent être également noyés dans la masse de la maquette.

Le modèle ayant été porté à une température uniforme supérieure ou infé-

rieure à la température d'arrêt T_0, on déclenche une rafale et enregistre dès l'amorçage de la tuyère les variations dans le temps des températures des différents thermocouples.

On a très sensiblement, pour le transfert par convection q à l'une des pastilles, par unité de surface et par seconde : $q = \rho C e (dT_s/dt) + \varepsilon$, où ρ, C, e et T_s désignent respectivement la densité, la chaleur spécifique, l'épaisseur et la température (uniforme) de la pastille, et ε les pertes par conduction.

Celles-ci semblent d'ailleurs tout à fait négligeables à l'instant initial, où un champ de température uniforme règne dans toute la maquette. et pourvu que les fils du thermocouple soient suffisamment fins.

La pente de la tangente à l'origine de la courbe $T_s(t)$ est donc proportionnelle au transfert initial q_i correspondant à la valeur initiale T_{si} de T_s et à une valeur donnée de T_0.

On peut donc, si ρ, C et e sont connus par des mesures antérieures, déduire q_i ou plutôt q_i/T_0 correspondant à T_{si}/T_0, du tracé de la tangente à l'origine sur la courbe d'enregistrement de T_s, pourvu que T_0 demeure constant au cours de la rafale. La durée de la rafale peut être limitée dans ce cas à quelques secondes, sans que la précision du tracé ne s'en trouve diminuée. Une telle mesure est répétée en produisant de nouvelles rafales pour d'autres valeurs de T_{si} et de T_0. Représentant alors en coordonnées rectangulaires q_i/T_0 fonction de T_i/T_0 ([2]), on constate que les points expérimentaux s'alignent sur une droite, au moins tant que $|T_s - T_a|$ demeure inférieur à 50° C. La pente de cette droite mesure le coefficient de transfert $h = q_i/(T_s - T_a)$ et son abscisse à l'origine la température T_a de la pastille correspondant à un transfert nul (T_a répond à la définition de la température athermane, lorsque le transfert est nul en même temps en tous points de la surface de la maquette).

Des mesures effectuées sur une maquette conique (angle au sommet 20°), à l'incidence zéro, dans la buse $M = 1,96$ d'une soufflerie à rafales par détente dans le vide de l'air sec d'un ballon, ont donné pour T_a/T_0, à quelque distance du sommet dans une région où la couche limite est laminaire, la valeur 0,95 correspondant à un facteur de récupération égal à 0,87, tandis que la théorie indique 0,86. Le coefficient de transfert réduit, rapporté à l'état de l'air à la paroi, $Nu/\sqrt{Re}$ ressort égal à 0,56 tandis que la théorie indique 0,51.

Sans en exagérer la valeur d'espèce, le remarquable accord de ces résultats avec ceux provenant de mesures antérieures ([3]), effectuées en régime stationnaire sur des maquettes géométriquement semblables, semble bien établir la validité de la présente méthode.

L'expérience montre que les courbes $T_s(t)$ ne sont aisément exploitables que lorsque l'amorçage de la tuyère est commandé par l'ouverture rapide d'une vanne à l'amont de la tuyère, celle-ci ayant été au préalable mise sous vide. Un tel mode opératoire permet en effet d'éviter tout phénomène de convection

parasite, capable de modifier les conditions de l'expérience avant l'établissement de la rafale.

Des essais analogues ont été effectués avec la même maquette conique, porteuse cette fois d'un anneau torique en fil de 0,8 mm de diamètre placé en amont de la pastille utilisée précédemment et provoquant une légère séparation de la couche limite ainsi que la transition, après recollement, du régime laminaire au régime turbulent. On trouve alors $T_a/T_0 = 0,94$ et $Nu/\sqrt{Re} = 0,84$. Ainsi une séparation de la couche limite, toutes choses égales d'ailleurs, diminue légèrement la température correspondant au transfert nul, et augmente sensiblement le taux de transfert.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) *Voir* par exemple : D. H. Crawford et W. D. Mc Cauley, *Investigation of the laminar aerodynamic heat transfer characteristics of a hemisphere-cylinder in the Langley II-inch hypersonic tunnel at Mach numbers of* 6, 8, *N. A. C. A. T. N.*, 3706, 1956 et *Heat transfer caracteristics of a hemisphère-cylinder at hypersonic Mach numbers*, Navord Rep. 4259.

(2) Une telle méthode de dépouillement a déjà été utilisée par J. Korobkin et K. H. Gruenewald pour des essais en régime transitoire sur modèles à parois conductrices : *Investigation of local laminar heat transfer on a hemisphere for supersonic Mach numbers at low rates heat flux* (*J. Aer. Sc.*, 24, n° 3, 1957, p. 188-194).

(3) G. R. Eber, *J. Aer. Sc.*, 19, n° 1, 1952, p. 1-6.

RELATIVITÉ. — *Comparaison entre la méthode du tenseur d'impulsion-énergie et la méthode des singularités*. Note de M. **Pham Tan Hoang**, présentée par M. Louis de Broglie.

Équivalence entre les deux méthodes d'obtention des équations du mouvement en relativité générale.

1. L'espace-temps V_4 muni de la métrique d'univers $ds^2 = g_{\alpha\beta}(x^\lambda)\, dx^\alpha\, dx^\beta$ étant rapporté à un système de coordonnées physiquement admissibles ($g_{00} > 0$ et $g^{00} > 0$), adoptons sur les sections d'espace W_3 la métrique $ds^{\star 2} = [g_{ij} - (g_{0i}\, g_{0j}/g_{00})]\, dx^i\, dx^j$ intrinsèquement définie (1). Considérons un *modèle d'univers* (2) à N tubes massiques représentés dans chaque W_3 par N domaines à trois dimensions $\overset{k}{B}{}^3 (k = 1, \ldots, N)$ connexes et bornés, sans point commun, qui correspondent à des corps.

La métrique est supposée quasi euclidienne et à comportement asymptotique euclidien ; les potentiels admettent des développements limités en fonction de $1/c^2$, c, vitesse de la lumière dans le vide. Supposons aussi que les corps se meuvent lentement par rapport à la lumière ; la dérivée partielle ∂_0 est alors d'ordre $1/c$.

2. La déduction des équations du mouvement est basée sur l'approximation des équations du champ. Ayant calculé une solution d'ordre p de celles-ci, on définit les équations du mouvement comme des conditions que cette solution approchée doit satisfaire en raison même des équations du champ.

1° Les équations du *cas intérieur* : $S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta}$ et le caractère conservatif de $S_{\alpha\beta}$ entraînent pour le tenseur d'énergie $T_{\alpha\beta}$ les conditions de conservation : $\nabla_\alpha T^\alpha_\beta = 0$. Ces conditions fournissent une « équation de continuité généralisée » et un système différentiel auquel doivent satisfaire les lignes de courant, trajectoires du champ de vecteurs unitaires $u^\alpha = dx^\alpha/ds$. On est alors conduit à définir les équations du mouvement d'un corps B^3 par (³)

$$(2.1) \qquad \int_{B^3} \varpi \nabla_\alpha T^\alpha_i \, dV = 0, \qquad \text{où} \quad \varpi = \sqrt{\frac{g}{g^*}}, \qquad dV = \sqrt{-g^*}\, dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3.$$

2° Si l'on part des équations du *cas extérieur* : $S_{\alpha\beta} = 0$, on est amené à considérer le flux du vecteur $\vec{\hat{S}}_{(i)} = \varpi \vec{S}_{(i)}$ de composantes $\varpi S^k_{(i)}$ (i, indice fixé) défini sur une section d'espace. Soit C^3 un champ d'intégration à trois dimensions contenant le corps B^3 et soit ∂C^3 sa frontière. D'après $\nabla_\alpha S^\alpha_\beta \equiv 0$, le flux $\hat{\sigma}_i$ du vecteur $\vec{\hat{S}}_{(i)}$ à travers ∂C^3 ne dépend pas du choix de C^3, donc il ne dépend que de la frontière ∂B^3 du corps considéré et l'on définit les équations du mouvement comme les conditions exprimant que ce flux est nul en vertu des équations du champ (⁴)

$$(2.2) \qquad \hat{\sigma}_i \equiv \int_{\partial C^3} \varpi S^k_i \nu_k \, dS = \int_{\partial B^3} \varpi S^k_i \nu_k \, dS = 0.$$

3. La méthode utilisant le flux peut être généralisée au cas des équations du champ intérieur. Cette généralisation permettra de faire la comparaison entre les deux points de vue du champ intérieur et du champ extérieur.

Écrivons à cet effet les équations du cas intérieur sous la forme :

$$(3.1) \qquad s_{\alpha\beta} \equiv S_{\alpha\beta} - \chi T_{\alpha\beta} = 0$$

et introduisons le vecteur d'espace $\vec{\hat{s}}_{(i)}$ qui admet les composantes contravariantes $\varpi s^k_{(i)}$. Considérons les équations suivantes :

$$(3.2) \qquad \hat{s}_i \equiv \int_{\partial B^3} \varpi s^k_i \nu_k \, dS = 0$$

qui expriment que le flux du vecteur $\vec{\hat{s}}_{(i)}$ à travers la frontière ∂B^3 du corps B^3 est nul pour toute solution de (3.1). (⁵)

1° Comme la métrique satisfaisant aux équations (3.1) est régulière dans B^3 on peut transformer l'intégrale de surface (3.2) en une intégrale de volume étendue au domaine B^3 (théorème de Stokes)

$$\hat{s}_i = \int_{B^3} \frac{1}{\sqrt{-g^*}} \partial_k \left(\varpi s^k_i \sqrt{-g^*} \right) dV.$$

Le tenseur $s_{\alpha\beta}$ étant symétrique, on a la formule

$$w\nabla_\alpha s^\alpha_\beta = \frac{1}{\sqrt{-g^*}}\partial_\alpha(s^\alpha_\beta\sqrt{-g}) - \frac{1}{2}ws^{\rho\sigma}\partial_\beta g_{\rho\sigma}$$

qu'on peut écrire encore

$$\frac{1}{\sqrt{-g^*}}\partial_k(ws^k_\beta\sqrt{-g^*}) = w\nabla_\alpha s^\alpha_\beta - \frac{1}{\sqrt{-g^*}}\left[\partial_0(s^0_\beta\sqrt{-g}) - \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,s^{\rho\sigma}\partial_\beta g_{\rho\sigma}\right].$$

Il vient donc

$$(3.3) \qquad \hat{s}_i = \int_{B^3} w\nabla_\alpha s^\alpha_i\,dV - \int_{B^3}\frac{1}{\sqrt{-g^*}}\left[\partial_0(s^0_i\sqrt{-g}) - \frac{1}{2}\sqrt{-g}\,s^{\rho\sigma}\partial_i g_{\rho\sigma}\right]dV.$$

Examinons l'expression $\hat{s}_i$ d'ordre l. La deuxième intégrale de (3.3) qui ne fait intervenir que les $s_{\alpha\beta}$ d'ordre $(l-1)$, est nulle parce que les équations du champ d'ordre $(l-1)$ sont vérifiées. Il en résulte que $\hat{s}_i$ se réduit à la première intégrale de (3.3) qui est égale à

$$\hat{s}_i \overset{l}{=} \int_{B^3} w\nabla_\alpha(S^\alpha_i - \chi T^\alpha_i)\,dV = -\chi\int_{B^3} w\nabla_\alpha T^\alpha_i\,dV,$$

puisque le tenseur d'Einstein est conservatif $\left(\overset{l}{=}\right.$ signifie : égalité à chaque ordre l en vertu des approximations antérieures$\left.\right)$.

Ainsi, on voit que les équations du mouvement (2.1) peuvent être remplacées par les équations (3.2) qui en constituent une autre formulation.

2° Affectons du signe + (resp. —) l'expression de $S_{\alpha\beta}$ à l'intérieur (resp. à l'extérieur) de B^3 et désignons par $[S_{\alpha\beta}] = S^+_{\alpha\beta} - S^-_{\alpha\beta}$ la discontinuité subie par le tenseur d'Einstein à la traversée de ∂B^3. Les équations (3.2) se mettent sous la forme

$$(3.4) \qquad \hat{s}_i = \int_{\partial B^3} wS^{-k}_i\nu_k\,dS + \int_{\partial B^3} w([S^k_i] - \chi T^k_i)\nu_k\,dS = 0.$$

Mais *la discontinuité* $[S_{\alpha\beta}]$ *est précisément représentée par* $\chi T_{\alpha\beta}$ et la deuxième intégrale de (3.4) est nulle, ce qui montre que les équations (3.2) sont équivalentes aux équations du mouvement (2.2).

On peut énoncer [6] :

THÉORÈME. — *Dans la théorie de la relativité générale, les équations du mouvement peuvent être définies par les conditions* (3.2)

$$\int_{\partial B^3} ws^k_i\nu_k\,dS = 0,$$

où $s_{\alpha\beta}$ *désigne indifféremment l'une ou l'autre des expressions*

$$s_{\alpha\beta} = S^+_{\alpha\beta} - \chi T_{\alpha\beta} \qquad \text{et} \qquad s_{\alpha\beta} = S^-_{\alpha\beta}$$

suivant que l'on considère le champ intérieur ou le champ extérieur.

En d'autres termes, il y a équivalence entre la méthode du tenseur d'impulsion-énergie et la méthode des singularités.

(1) α, β et tout indice grec $= 0, 1, 2, 3$; i, j et tout indice latin $= 1, 2, 3$.

(2) *Cf.* A. LICHNEROWICZ, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 65-67.

(3) *Cf.* Mme F. HENNEQUIN, *Thèse* (multigraphiée), Paris, 1936, p. 27-30.

(4) *Cf. Comptes rendus*, 246, 1958, p. 61.

(5) Le calcul qui va suivre s'applique aussi à l'équation $\hat{s}_0 = 0$.

(6) Ce résultat est encore valable dans le cas d'une variété à n dimensions dont le tenseur métrique satisfait aux équations généralisées d'Einstein.

RELATIVITÉ. — *Sur la propagation des discontinuités du tenseur de Riemann.* Note (*) de M. **ANDRÉ TRAUTMAN**, présentée par M. Georges Darmois.

Un système d'équations différentielles ordinaires permet de trouver les changements des discontinuités du tenseur de courbure le long des rayons gravitationnels. Ce système est résolu dans le cas d'un champ de Schwarzschild.

Il est bien connu (1) que l'étude des discontinuités du tenseur de courbure des espaces-temps de la Relativité se rattache étroitement à celle du rayonnement gravitationnel. La structure algébrique de ces discontinuités a été l'objet de plusieurs travaux (2); nous nous proposons ici de dériver une équation différentielle qui régit le changement des discontinuités le long des rayons gravitationnels.

Nous nous restreignons aux espace-temps V_4 et aux systèmes des coordonnées tels que le tenseur fondamental $g_{\mu\nu}$ (μ, $\nu = 0, 1, 2, 3$) soit de classe (C^1, C^2 par morceaux). Nous supposons que les changements de coordonnées sont de classe (C^2, C^3 par morceaux) (3). Si $\varphi(x^\nu) = 0$ est l'équation d'une hypersurface sur laquelle apparaissent les discontinuités $[\partial_{\rho\sigma} g_{\mu\nu}]$ des dérivées secondes de $g_{\mu\nu}$, nous pouvons écrire (2)

$$(1)\qquad [\partial_{\rho\sigma} g_{\mu\nu}] = h_{\mu\nu}\, \partial_\rho \varphi\, \partial_\sigma \varphi.$$

Des équations du champ $R_{\mu\nu} = 0$ on déduit les conditions algébriques sur $h_{\mu\nu}$:

$$(2)\qquad g^{\rho\sigma}[R_{\mu\rho\sigma\nu}] = 0,$$

où $R_{\mu\rho\sigma\nu}$ est le tenseur de Riemann, donc

$$2[R_{\mu\nu\rho\sigma}] = h_{\nu\rho}\, \partial_\mu \varphi\, \partial_\sigma \varphi + h_{\mu\sigma}\, \partial_\nu \varphi\, \partial_\rho \varphi - h_{\mu\rho}\, \partial_\nu \varphi\, \partial_\sigma \varphi - h_{\nu\sigma}\, \partial_\mu \varphi\, \partial_\rho \varphi.$$

Pour S telle que $g^{\rho\sigma}\, \partial_\rho \varphi\, \partial_\sigma \varphi \neq 0$ nous pouvons facilement résoudre les équations (2) : $h_{\mu\nu} = h_\mu\, \partial_\nu \varphi + h_\nu\, \partial_\mu \varphi$; les h_ν sont ici des fonctions arbitraires définies sur S. Les discontinuités correspondantes du tenseur de courbure sont nulles et les fonctions peuvent être annulées par un changement de coordonnées

approprié. Nous concluons que les discontinuités physiques du champ gravitationnel peuvent apparaître seulement sur des hypersurfaces nulles (caractéristiques), satisfaisant à

$$(3) \qquad g^{\rho\sigma}\,\partial_\rho\varphi\,\partial_\sigma\varphi = 0.$$

Pour S nulle, nous tirons de (2) un système de quatre équations :

$$(4) \qquad h_\mu^\nu\,\partial_\nu\varphi - \frac{1}{2}\,h_\nu^\nu\,\partial_\mu\varphi = 0.$$

Soit Σ une surface à deux dimensions comprise dans une hypersurface orientée dans l'espace ; nous pouvons (en général) trouver une hypersurface nulle S passant par Σ. Donnons sur Σ les valeurs de $h_{\mu\nu}$ compatibles avec (4), que peut-on dire de $h_{\mu\nu}$ sur S ? Nous allons formuler une équation permettant de résoudre ce problème des valeurs initiales. Il est important de noter qu'il n'est pas vrai que toute solution de (4) sur S représente un champ de discontinuités admissibles.

Supposons que l'équation (3) soit satisfaite par φ identiquement ; nous pouvons définir les bicaractéristiques (rayons gravitationnels) comme étant les solutions des équations

$$(5) \qquad \frac{dx^\rho}{du} = g^{\rho\sigma}\,\partial_\sigma\varphi.$$

En vertu de (3) les lignes $x^\nu = x^\nu(u)$ sont des géodésiques nulles. Choisissons un système de coordonnées spécial, tel que $\varphi \equiv x^0$. Les relations

$$[\partial_0 R_{ik}] = 0 \qquad (i, k = 1, 2, 3)$$

sont une conséquence des équations d'Einstein ; elles peuvent être mises en forme covariante, valable dans un système de coordonnées arbitraire

$$(6) \qquad 2\,\frac{D}{du}[R_{\mu\nu\rho\sigma}] + \Box\varphi[R_{\mu\nu\rho\sigma}] = 0,$$

où $\Box\varphi \equiv g^{\mu\nu}\nabla_\mu\nabla_\nu\varphi$, ∇_μ dénote la dérivée covariante et D est le symbole de la différentielle absolue : $DA = \nabla_\nu A\,dx^\nu$.

Les équations (6) constituent le système cherché ; notons quelques-unes de ses propriétés. Parmi les équations (6) il n'y en a que six qui soient indépendantes ; si $h_{\mu\nu}$ est une solution de (6), $h'_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + h_\mu\,\partial_\mu\varphi + h_\nu\,\partial_\mu\varphi$ en est une aussi ; si la discontinuité $[R_{\mu\nu\rho\sigma}]$ s'annule en un point du rayon $x^\nu = x^\nu(u)$, elle est égale à zéro en chaque point de ce rayon. Si les conditions (4) sont remplies sur Σ, il en est de même, en vertu de (6), sur toute l'hypersurface S.

Comme un exemple nous pouvons calculer la propagation des discontinuités dans un champ de Schwarzschild :

$$ds^2 = \left(1 - \frac{2m}{r}\right)dt^2 - \left(1 - \frac{2m}{r}\right)^{-1}dr^2 - r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\psi^2).$$

Prenons comme Σ la surface de la sphère $r = r_0 > 2m$, $t = 0$. L'équation (3) peut être résolue facilement, à savoir $\varphi = t - r + r_0 - 2m \log\{(r-2m)/(r_0-2m)\}$. Étant données les valeurs de $[R_{\mu\nu\rho\sigma}]$ sur Σ on résout sans peine les équations (5) et (6). Le paramètre u peut être identifié avec r. Il est convenable d'exprimer le résultat en repères orthonormés. Désignons par e^{μ}_{α}(α, ..., $\delta = 0, \ldots, 3$ ne sont pas des indices tensoriels) le champ de quatre vecteurs orthonormés : $e^{\mu}_{0} = (1/\sqrt{1-2m/r},\ 0,\ 0,\ 0)$, $e^{\mu}_{1} = (0,\ \sqrt{1-2m/r},\ 0\ 0)$, $e^{\mu}_{2} = (0, 0, 1/r, 0)$, $e^{\mu}_{3} = (0, 0, 0, 1/r \sin\theta)$ et posons $R_{\alpha\beta\gamma\delta} = R_{\mu\nu\sigma\rho} e^{\mu}_{\alpha} e^{\nu}_{\beta} e^{\rho}_{\gamma} e^{\sigma}_{\delta}$. Nous avons alors

$$[R_{\alpha\beta\gamma\delta}(r)] = [R_{\alpha\beta\gamma\delta}(r_0)] \frac{r_0 - 2m}{r - 2m}.$$

Il est intéressant de noter que les discontinuités du tenseur de Riemann tendent vers zéro pour $r \to \infty$ comme $1/r$. Ce comportement asymptotique est caractéristique pour les phénomènes de rayonnement.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) F. PIRANI, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1089; A. TRAUTMAN, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, Cl. III, 5, 1957, p. 273.

(2) G. DARMOIS, *Équations de la gravitation einsteinienne* (*Mém. Sc. Math.*, 1927); B. FINZI, *Atti Accad. Lincei*, 6, 1949, p. 18; S. O'BRIEN et J. L. SYNGE, *Comm. Dublin Inst.*, A 9, 1952.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(*Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Varsovie.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique quantique.*

Note (*) de M. **Assène Datzeff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans ce travail nous nous efforcerons de trouver une nouvelle base physique et une interprétation causale des résultats de la Mécanique quantique en utilisant l'hypothèse d'un support matériel du champ que nous appellerons éther et que nous avons introduit en (1), (2). Aussi nous contenterons-nous ici d'une image qualitative de ces idées, en laissant pour un travail suivant l'exposé du côté mathématique.

Nous admettrons que l'éther possède une structure discontinue et nous appellerons ces éléments des particules AE (atomes d'éther). Elles sont elles-même des édifices composés. Quand elles sont en état d'excitation et organisées d'une certaine manière, elles déterminent un champ ordinaire U macroscopique, électromagnétique ou autre. Les particules microscopiques « élémentaires » (électrons, etc.) que nous appellerons des corpuscules μ, sont constituées par des particules AE. Dans certaines conditions du mouve-

ment d'un corpuscule μ (par exemple électron dans un atome) le champ U se décompose en groupements ou formations de corpuscules AE, que nous appellerons des formations $\Phi_k (k = 1, 2, \ldots)$ d'énergie maximum E_k (μ et Φ_k pouvant échanger leur énergie).

Chaque Φ_k possède une dynamique interne comportant un phénomène périodique de fréquence ν_k, E_k et ν_k étant liées par la formule de Planck $E_k = h\nu_k$. Si une formation Φ_k se décompose en formation Φ_l d'ordre inférieur ($l < k$), la différence entre leurs énergies est rayonnée sous forme de corpuscule-photon Φ_{kl} d'énergie $E_{kl} = E_k - E_l = h\nu_{kl}$. Une particule μ possède aussi sa dynamique interne comportant un phénomène périodique. Ce dernier induit un phénomène périodique dans un domaine σ de l'éther englobant μ. Nous représenterons ce phénomène en première approximation par une onde stationnaire $\varphi(\varphi_+, \varphi_-)$ s'évanouissant à de grandes distances de μ, φ_+ venant de μ, φ_- allant vers μ). Il existe entre les deux phénomènes périodiques un équilibre dynamique sans rayonnement (l'électrodynamique de Maxwell n'est pas valable ici). S'il se produit une irrégularité dans la structure de l'onde φ (par exemple due à un obstacle), il en résulte une force mécanique déterminée agissant sur μ, et qui influence son mouvement. Les particules AE (les Φ_k aussi) sont soumises à des fluctuations, d'où il résulte que toutes les grandeurs du champ subissent des fluctuations. Quand on peut négliger la structure discontinue du champ on retombe dans le domaine de la validité de la mécanique classique.

Voyons maintenant les conséquences que les hypothèses ci-dessus auront sur le mouvement d'une particule μ se mouvant par exemple suivant OX quand le potentiel $U(x)$ détermine une force attractive dirigée vers l'origine O. Admettons qu'il n'existe que la première formation Φ_1. Sous l'influence de Φ_1 et des fluctuations la particule μ sera soumise à un mouvement compliqué qu'on ne peut pas décrire par l'équation de mouvement de la mécanique classique, quoique μ possède toujours une position x et une vitesse v bien déterminées. On peut naturellement se poser la question de savoir quelle est la distribution statistique des positions de μ, en admettant qu'il en existe une. On dira alors que μ se trouve dans un état stationnaire A_1. Supposons que durant un temps T le corpuscule μ se trouve dans l'intervalle $(x, x + \Delta x)$ pendant les intervalles de temps $\Delta t_1, \Delta t_2, \ldots, \Delta t = \sum_i \Delta t_i \ll T$. Alors on va définir la densité de la probabilité de présence w_1 de μ d'après la formule de la mécanique statistique classique

$$w_1(x)\,\Delta x = \Delta x \lim_{T \to \infty} \frac{\Delta t}{T}. \tag{1}$$

Les fluctuations plus importantes étant plus rares, les valeurs de $w_1(x)$ doivent être petites pour de grandes valeurs de $|x|$. On peut donc admettre les conditions aux limites suivantes $w_1(\pm\infty) = 0$, ainsi que la condition de

normalisation

$$\int_{-\infty}^{\infty} w_1(x)\,dx = 1. \tag{2}$$

Si l'une quelconque des formations $\Phi_k (k = 1, 2, \ldots)$ existait isolément on aurait un état stationnaire A_k d'énergie E_k et de probabilité de présence $w_k(x)$ définie plus haut. S'il existait un échange de photons avec le milieu extérieur, donc des créations ou des disparitions successives d'états stationnaires, le corpuscule passerait par ces états d'équilibre A_k en restant un certain temps dans chacun d'eux. Alors la densité de probabilité de présence deviendrait une fonction $w(x, t)$ de x et de t avec la condition de normalisation (2) toujours satisfaite. On peut étendre ces considérations au cas de deux ou trois dimensions. Le tableau qui vient d'être esquissé correspond également aux états stationnaires d'un atome.

Si U = Cte (mouvement uniforme classique de vitesse v) on aura dans notre cas une vitesse variable à cause des fluctuations des corpuscules AE, mais pour $-\infty \leq x \leq \infty$ leur effet moyen sera nul, la vitesse moyenne de μ sera constante, ainsi que la probabilité $w(x) = \text{Cte}$.

Considérons un mur de potentiel ($U = 0$ pour $x < 0$, $U = U^0 = \text{Cte}$ pour $x \geq 0$) et un corpuscule en mouvement uniforme venant de $x = -\infty$. Puisque la hauteur U^0 du mur subit des fluctuations en différents points, μ a une certaine probabilité d'être réfléchi par le mur ou d'y pénétrer à une profondeur arbitraire. Puisque les ondes (φ_+, φ_-) du domaine σ se déforment en entrant ou en sortant du mur, une force mécanique variable agira sur μ. Elle déterminera une vitesse variable $v(x)$ de μ, ainsi qu'une probabilité variable $w(x)$. On pourra faire des considérations semblables dans le cas d'une barrière de potentiel que le corpuscule μ aura toujours une chance de traverser ou de s'y réfléchir.

Considérons aussi l'expérience de Young. Soit un corpuscule animé d'un mouvement uniforme perpendiculairement à un écran B, muni de deux orifices O_1, O_2, derrière lequel se trouve un autre écran C parallèle à B. Les ondes (φ_+, φ_-) accompagnant le corpuscule μ seront partiellement réfléchies par B et passeront en partie par O_1, O_2, en créant dans l'éther des mouvements ayant la nature d'interférences (les fluctuations y existant toujours) Il s'ensuivra l'action d'une force variable sur le corpuscule μ, qui passera par exemple par l'orifice O_1 et tombera quelque part sur l'écran C. Le phénomène décrit ci-dessus aura un caractère probabiliste stationnaire et possédera une certaine stabilité pendant le temps où μ se trouve aux environs de O_1, O_2, à cause des dimensions finies du domaine σ. Évidemment ce phénomène sera différent suivant qu'il existe un ou plusieurs orifices O_i. Ainsi le corpuscule μ, passant par un orifice « saura-t-il » l'existence des autres, et la distribution de la probabilité aux environs des orifices dépendra-t-elle de tout le dispositif expérimental.

L'expérience effectuée à l'aide de plusieurs corpuscules identiques tels que μ conduira à une distribution de leur densité moyenne décrite par la probabilité $w(x, y, z)$ liée au corpuscule unique μ. On peut qualitativement traiter d'une façon analogue toutes les expériences effectuées sur des corpuscules élémentaires exprimées par une terminologie ondulatoire. Cependant pour avoir une description quantitative de ces phénomènes il est nécessaire de trouver dans tous ces cas la fonction de distribution $w(x, y, z)$: c'est ce que nous ferons dans un prochain travail.

(*) Séance du 17 février 1958.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 827.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 891.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur certaines propriétés des interactions faibles*. Note (*) de MM. **Bernard d'Espagnat** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Récemment, les auteurs de la présente Note ont développé en collaboration avec A. Salam une théorie générale (1) des interactions faibles par l'introduction d'un nouvel espace isotopique, dit espace M, obtenu à partir de l'espace du spin isotopique [4] dimensionnel de Salam et Polkinghorne (2). Ce schéma permet de discuter simultanément aussi bien les interactions faibles des particules dites lourdes (baryons, mésons π et K) que celles des leptons. Ces dernières s'introduisent très naturellement dans la théorie, ce qui constitue un avantage certain par rapport aux essais antérieurs.

Le cadre général offert par l'espace M peut être utilisé afin d'élaborer une théorie plus précise, basée sur un lagrangien bien défini. Dans un récent travail (3) un tel lagrangien a été construit et il a été montré qu'il fournit un ensemble de résultats nulle part (4) en contradiction avec les données expérimentales disponibles à l'heure actuelle. Ceci a été effectué en introduisant dans la théorie de l'espace M le formalisme de Feynman (5), (6). Le lagrangien alors obtenu donne un ensemble de règles de sélection suffisamment puissant pour exclure les phénomènes non observés jusqu'à présent, fournit une contribution $|\Delta\vec{I}| = 3/2$ nécessaire pour l'explication des rapports de désintégrations, donne tous les résultats d'une théorie universelle de Fermi en V-A et enfin permet d'obtenir un rapport $(\pi \rightarrow e + \nu)/(\pi \rightarrow \mu + \nu) \ll 10^{-4}$.

La présente Note a pour but de montrer qu'il est possible d'ajouter certains termes au lagrangien en question. Ces termes ne modifient pas essentiellement les résultats mais toutefois introduisent des désintégrations de types nouveaux qui, vu leur rareté et leur difficulté

d'observation, auraient pu échapper jusqu'à présent à la détection mais dont la recherche expérimentale peut être d'un certain intérêt.

1. Les notations sont celles de la référence ([1]) avec les modifications suivantes ([3]) :

$$\vec{B},\ B_s\ \vec{\Sigma},\ \Lambda \ \rightarrow\ a\vec{B},\ aB_s,\ a\vec{\Sigma},\ a\Lambda;$$

$$\vec{L} = (\mu^+,\ e^-,\ \nu)\ \rightarrow\ \vec{L} = \left(a\mu^+,\ \bar{a}e^-,\ 2^{-\frac{1}{2}}(\bar{a}\nu^c - a\nu)\right);$$

$$L_s = 2^{\frac{1}{2}}\ (\bar{a}\nu^c + a\nu);$$

$$a = \frac{1}{2}(1 + \gamma_5), \qquad \bar{a} = \frac{1}{2}(1 - \gamma_5).$$

Nous poserons ([3])

$$\text{(1)} \qquad V(\bar{X},\ Y) = \bar{X}_s\gamma_\mu\vec{Y} - \vec{\bar{X}}\gamma_\mu Y_s.$$

Prenons pour lagrangien :

$$\text{(2)} \qquad \begin{aligned} &V(\bar{B},\ B).V(\bar{L},\ L) + V(\bar{B},\ L).V(\bar{L},\ B)\\ &+ V(\bar{B},\ \Sigma).V(\bar{B},\ B) + V(\bar{B},\ B).V(\bar{B},\ \Sigma)\\ &+ V(\bar{L},\ L).V(\bar{L},\ L) + V(\bar{L},\ L).V(\bar{L},\ L)\\ &+ V(\bar{B},\ \Sigma).V(\bar{L},\ L) + V(\bar{B},\ L).V(\bar{L},\ \Sigma) + \text{h.c.}\end{aligned}$$

Dans (2) la deuxième colonne a été déduite de la première par une substitution évidente qui rappelle formellement la transformation de Fierz mais qui en fait n'a rien de commun avec elle (nature vectorielle des $\vec{B}$, $\vec{\Sigma}$, $\vec{L}$ et présence des projecteurs a, $\bar{a}$).

Seul le dernier terme de (2) ne figure pas dans le lagrangien précédemment étudié ([3]). Une étude quelque peu détaillée de ce terme montre qu'il conduit aux effets suivants :

a. $K_1^0 \rightarrow \mu^+ + \mu^-$; le rapport de branchement entre cette désintégration et le mode θ^0 est beaucoup plus petit que 10^{-2}. En effet la vie moyenne partielle relative à ce nouveau mode est de l'ordre de $(G/\varepsilon)^2$ fois celle du K_{μ_2} ceci étant dû à une compensation entre les éléments de matrice provenant des interactions N et Ξ respectivement. [G et ε sont les constantes de couplage des interactions très fortes et modérément fortes ([1]), ([3]).]

b. $K^\pm$; $K_1^0 \rightarrow \pi + \mu^+ + \mu^-$. La vie moyenne partielle de ces réactions est en principe comparable à celle des modes K_{μ_3}. Néanmoins en ce qui concerne les K chargés, elle est allongée par un facteur $(G/\varepsilon)^2$, donc longue par rapport à celle des modes K_{μ_3} et τ.

c. Le K_2^0 n'est pas sujet aux désintégrations *a* et *b*.

d. Certaines réactions produisant deux neutrinos : exemple : $\Sigma^+ \rightarrow p + \nu + \bar{\nu}$, $K^\pm \rightarrow \pi^\pm + \nu + \bar{\nu}$. La seconde réaction offre en principe des possibilités d'observations bien que dans la majorité des cas une confusion avec les modes θ et τ' soit possible. La première n'est pas plus fréquente qu'une radioactivité β du Σ.

2. Prenons pour lagrangien :

$$(3)\quad \begin{cases} V(\bar{L}, L).V(\bar{L}, L) & + V(\bar{L}, L).V(\bar{L}, L), + \\ V(\bar{L}, L).V(\bar{B}+\bar{\Sigma}, B+\Sigma) & + V(\bar{L}, B+\Sigma).V(\bar{B}+\bar{\Sigma}, L), + \\ V(B+\bar{\Sigma}, B+\Sigma).V(B+\bar{\Sigma}, B+\Sigma) + V(B+\bar{\Sigma}, B+\Sigma).V(B+\bar{\Sigma}, B+\Sigma) + \text{h.c.} & \end{cases}$$

A part le fait que les constantes de couplage ont été posées égales (hypothèse d'interaction universelle du type de Fermi), ([3]) est l'expression la plus générale construite à partir des V définis à l'aide de (1). La symétrie de (3) est toute semblable à celle de (2). Les nouveaux termes introduits n'apportent pas de modifications appréciables à l'analyse précédente, sauf en ce qui concerne la désintégration des Ξ. A côté de leur mode de désintégration normal apparaît $\Xi^- \rightarrow n + \pi^-$, $\Xi^0 \rightarrow n + \pi^0$ ou $p + \pi^-$. Ce dernier mode, s'il existe, fournirait une bonne possibilité de mettre le Ξ^0 en évidence. Il faut toutefois remarquer que le rayonnement cosmique étant actuellement la seule source des Ξ observés :

(i) $\Xi^0 \rightarrow p + \pi^-$ peut être dans certains cas confondus avec des K^0 anormaux;

(ii) le $\Xi^- \rightarrow n + \pi^-$ est facilement confondu avec $\Sigma^- \rightarrow n + \pi^-$.

3. Le formalisme de la référence ([3]) et ses généralisations données ci-dessus sont loin d'épuiser toutes les possibilités. Mentionnons à titre d'exemple la modification suivante :

Soient ici

$$\vec{B}' = \left(ap,\ 2^{-\frac{1}{2}}(\bar{a}\Xi^0 - an),\ \bar{a}\Xi^-\right),$$
$$B'_s = 2^{-\frac{1}{2}}(\bar{a}\Xi^0 + an);$$

$\vec{L}$ et L_s étant ceux définis dans 1, Σ et Λ n'étant affectés d'aucun opérateur de projection.

Définissons les « courants » des types

$$\vec{P} = \vec{B}' \times \vec{B}', \qquad \bar{B}'_s \vec{B}' + \bar{\vec{B}}' B'_s, \qquad \ldots.$$
$$\vec{R} = \bar{\vec{L}} \times \vec{L}, \qquad \bar{L}_s \vec{L} + \bar{\vec{L}} L_s, \qquad \ldots.$$
$$\vec{T} = \bar{\vec{B}}' \times \vec{\Sigma}, \qquad \bar{B}'_s \vec{\Sigma} + \bar{\vec{B}}' \Lambda, \qquad \ldots;$$

ainsi que des « courants »

$$\vec{P}_a = \bar{\vec{B}}' \times a\vec{B}' \ldots \qquad \text{et de même} \quad \vec{R}_a \text{ et } \vec{T}_a,$$

obtenus des précédents d'une manière évidente. Le lagrangien est alors

$$(4)\qquad \left(\vec{P} + \vec{R}\right)\left(\vec{T} + \vec{R}\right) \pm \left(\vec{P}_a + \vec{R}_a\right)\left(\vec{T}_a + \vec{R}_a\right).$$

Ce lagrangien conduit à des propriétés de désintégration des particules très analogues à celles fournies par le lagrangien de la référence ([3]). La seule différence notable est l'absence de la réaction $\Xi \rightarrow N + e(\mu) + \nu$. L'accord avec

les données expérimentales est donc tout aussi satisfaisant y compris $(\pi \to e\nu)/(\pi \to \mu\nu) \ll 10^{-4}$.

Dans le cadre du formalisme de l'espace M, il semble vraisemblable que d'autres possibilités existent outre celles mentionnées dans cette Note.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) B. d'Espagnat, J. Prentki et A. Salam, *Nuclear Physics*, 5, 1958, p. 447.

(2) A. Salam et J. C. Polkinghorne, *Nuovo Cimento*, 2, 1955, p. 685.

(3) B. d'Espagnat et J. Prentki, *Nuclear Physics* (sous presse).

(4) Sauf toutefois en ce qui concerne le cas, encore contesté, de ^{6}He.

(5) R. P. Feynman, *Rochester Conference*, 1957.

(6) R. P. Feynman et M. Gell-Mann, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Le théorème CPT dans la théorie des états excités quantifiés et stables de masses fluides relativistes en rotation.* Note (*) de M. **Pierre Hillion**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit la non-invariance de la structure des gouttelettes relativistes par rapport à chacune des opérations CPT prises séparément et l'on montre son invariance par rapport aux trois opérations successives. On en déduit des résultats intéressant les interactions entre particules.

1. Dans la Mécanique quantique usuelle sont définis :

a. l'opérateur C dit « conjugaison de charge » ou conjugaison particule-antiparticule, une particule chargée étant transformée en une particule de charge opposée;

b. l'opérateur P dit « de réflexion spatiale » transformant un référentiel cartésien droit en un référentiel cartésien gauche;

c. l'opérateur T ou d'inversion de la « flèche du temps » [expression donnée par Stueckelberg (2)] provoquant la substitution passé-avenir.

La seule invariance résultant nécessairement des principes de la relativité et de la théorie des quanta est l'invariance par rapport aux trois opérations successives CPT. Ceci constitue le théorème CPT (3) et (4).

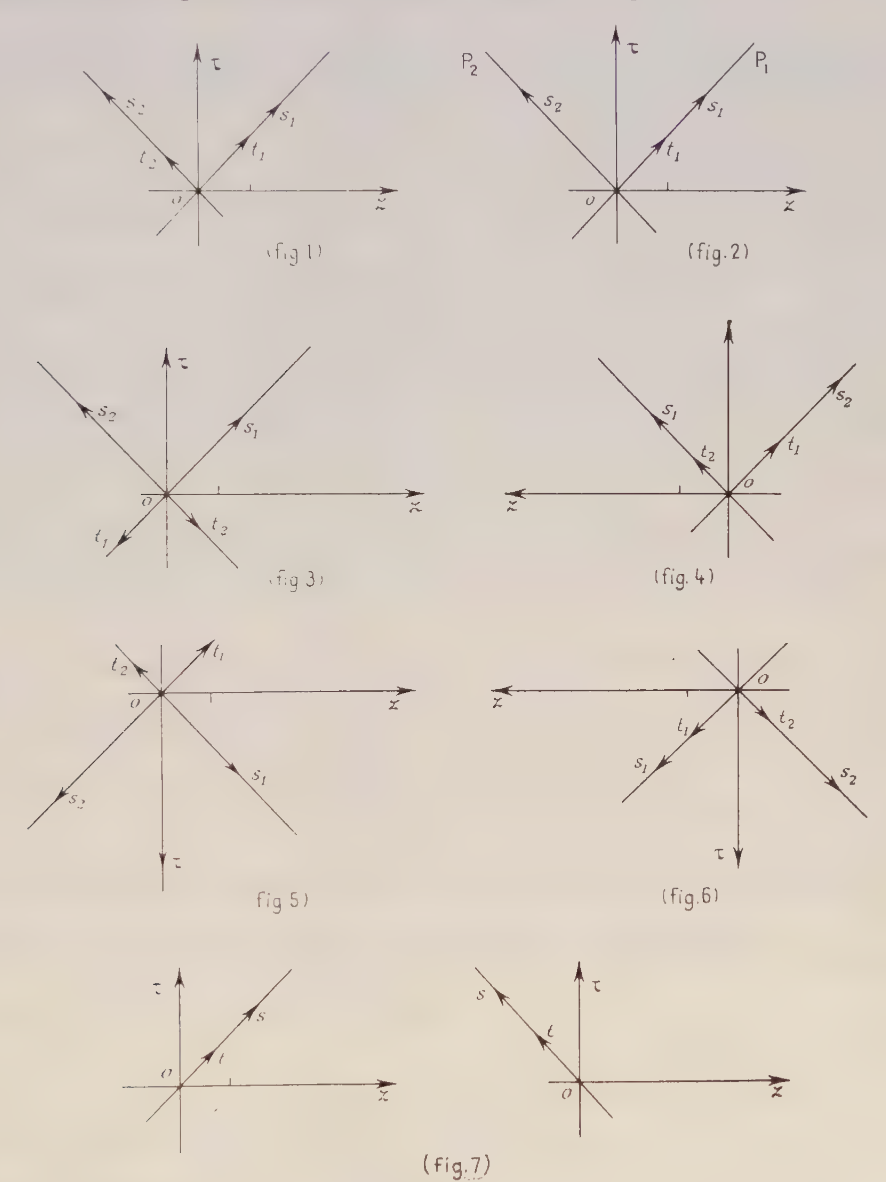
Pendant longtemps on a cru à l'invariance séparément de C de P et de T. Mais depuis peu on a montré que les lois ne sont pas invariantes par rapport à P. Certains résultats (5) semblent indiquer la non-invariance par rapport à C et l'on a proposé (6), (7), (8) des expériences permettant d'éprouver l'invariance par rapport à T.

Nous nous proposons d'examiner ces questions dans le cadre de la théorie de la gouttelette relativiste (1).

2. Remarquons d'abord qu'il est possible de donner un diagramme représentant l'état interne de la gouttelette.

Considérons l'axe des temps τ de l'univers de la relativité restreinte et la

projection Oz sur le plan de la figure de l'hyperplan genre espace perpendiculaire à cet axe des temps. Les deux hyperplans P_1 et P_2 servant à définir le mouvement étant isotropes, ils auront pour projection sur cette figure les bissectrices de l'angle $zO\tau$. Par ailleurs $\vec{s}$ et $\vec{t}$ auront pour traces, $\vec{s}_1$ et $\vec{t}_1$ sur la



projection de P_1, $\vec{s}_2$ et $\vec{t}_2$ sur celle de P_2. On est donc conduit au diagramme de la figure 1 pour représenter l'état interne de la gouttelette. La figure 2 représente le proton auquel on avait attribué (1) les nombres quantiques $m^+ = 1/2$, $m = 0$, $m' = 1/2$.

Examinons maintenant comment cet état interne (*fig.* 1) est modifié séparément par chaque opération CPT et par leur application simultanée.

D'après le résultat (*c*) du premier paragraphe, l'opération C revient à changer la direction de $\vec{t}_1$ et $\vec{t}_2$ (*fig.* 3). Pour P, le trièdre xyz est remplacé par $-x, -y, -z$ ce qui change le sens de Oz. $\vec{t}_1$ et $\vec{t}_2$ étant des vecteurs ne sont pas modifiés $\vec{s}_1$ et $\vec{s}_2$ le sont, mais comme ils se trouvent dans des plans isotropes, l'un passe à la place de l'autre (*fig.* 4).

D'une façon évidente l'opération T conduit à la figure 5 et l'application simultanée de CPT à la figure 6.

Les figures 1 et 6 étant identiques le théorème CPT est bien vérifié mais l'examen des trois autres figures conduit au résultat suivant :

Théorème. — *La structure de la gouttelette relativiste n'est invariante par rapport à aucune des opérations* C, P *ou* T *prises séparément.*

3. L'association dans la gouttelette d'un axe (pseudovecteur) et d'un vecteur ayant pour conséquence de fixer l'orientation du référentiel, Stueckelberg [2] (pour un problème différent du nôtre et limité à un espace tridimensionnel) envisage deux possibilités : ou les particules constituant la matière de notre région de l'univers ont, par suite d'un accident cosmologique, une orientation intrinsèque et il doit exister dans d'autres régions des particules ayant l'orientation intrinsèque opposée, ou l'orientation intrinsèque est une propriété de l'espace [9].

Si l'on suppose avec Bohm et Vigier [10] que les gouttelettes relativistes constituent le niveau subquantique et qu'elles se propagent avec des vitesses voisines de celle de la lumière, le renversement du sens de la rotation requiert une énergie infinie. Si donc le vide ne comporte pas de discontinuités énergétiques, il est nécessairement complètement polarisé non seulement par rapport à l'espace mais aussi par rapport au temps.

4. La classification qu'on a proposée [1] fait jouer un rôle particulier aux leptons et aux photons parce qu'elle suppose que $\vec{t}$ et $\vec{s}$ se trouvent simultanément dans P_1 ou P_2 ce qui conduit à deux diagrammes possibles.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 394.

(2) Le théorème CPT (*industries atomiques* 1-2, 1958).

(3) W. Pauli, *in Niels Bohr and the development of Physics* (Pergamon Press London).

(4) G. Lüders, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 28, nº 5, 1954.

(5) R. L. Garwin, L. M. Ledermann et M. Weinrich, *Phys. Rev.*, 105, 1957 p. 1415.

(6) J. D. Jackson, S. B. Treimann et H. W. Wyld, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 517.

(7) A. Z. Dolginov, *Nucl. Phys.*, 5-3, 1958.

(8) E. M. Henley et B. A. Jacobsohn, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 502.

(9) E. C. G. Stueckelberg, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 388.

(10) *voir* D. Bohm, *Causality and Chance in modern Physics.* (Routledge and Kegan Paul, London).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Amélioration de l'approximation de Born pour la diffusion par un puit de potentiel à symétrie sphérique.* Note (*) de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation de l'approximation de Born pour le calcul de la diffusion d'une particule par un puit de potentiel ne permet d'atteindre que de petits déphasages.

Lorsque l'énergie de la particule diffusée n'est pas grande devant la profondeur du puit, les déphasages sont en général élevés et l'approximation de Born mauvaise.

D'autre part on connaît la solution exacte du problème lorsque le potentiel est un puit carré de symétrie sphérique.

Nous allons donc tenter d'obtenir une meilleure approximation des déphasages et de la fonction d'onde à l'intérieur d'un puit en assimilant le potentiel donné, supposé négligeable au-delà d'une distance r_0 du centre de symétrie, à un puit carré de portée r_0 dont la profondeur dépend de la forme du potentiel donné.

Dans la méthode des déphasages on développe la fonction de diffusion $\psi(\vec{r})$, solution de l'équation d'onde

$$\frac{h^2}{2m}[\nabla^2 + k_0^2 - U(r)]\psi(\vec{r}) = 0,$$

en harmonique sphérique :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)}\, i^l e^{i\eta_l} R_l(r)\, Y_l^0(\theta),$$

chaque fonction R_l étant une solution régulière de l'équation différentielle

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} + \left[k_0^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l = 0, \tag{1}$$

satisfaisant à la condition asymptotique

$$R_l \simeq \frac{1}{k_0 r}\sin\left(k_0 r - l\frac{\pi}{2} + \eta_l\right).$$

Le potentiel étant nul à l'extérieur du puit, la solution extérieure exacte est un mélange des fonctions régulière $j_l(k_0 r)$ et non régulière $n_l(k_0 r)$ solution du problème en l'absence de potentiel ([1])

$$R_l(r)_{\text{ext.}} = \cos\eta_l\, j_l(k_0 r) - \sin\eta_l\, n_l(k_0 r).$$

Le raccordement de la solution extérieure et de la solution intérieure pour la valeur r_0 détermine le déphasage η_l.

Pour obtenir une approximation de la solution intérieure nous allons déterminer un puit carré équivalent au potentiel $U(r)$, c'est-à-dire tel que la fonction d'onde partielle R_l soit correctement représentée à l'intérieur par la fonction régulière $j_l(K_0 r)$ correspondant à un puit carré de portée r_0 et de profondeur $|U_0| = K_0^2 - k_0^2$.

Nous sommes ramené à la recherche de la solution régulière de l'équation différentielle

$$\frac{d^2 R_l}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} + \left[K_0^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R_l = 0, \tag{2}$$

où

$$V(r) = U(r) - U_0(r_0), \qquad U_0(r_0) = \begin{cases} U_0 & (r < r_0), \\ 0 & (r > r_0). \end{cases}$$
$$k_0^2 = K_0^2 + U_0,$$

Si la solution correspondant à $V \equiv 0$ est une bonne approximation pour la solution intérieure :

$$R_l = a_l[j_l(K_0 r) + j_l(K_0 r)\, g_l(r)],$$

où a_l est une constante déterminée par la condition de raccordement en r_0 et $j_l(K_0 r)\, g_l(r)$ est en moyenne petit par rapport à $j_l(K_0 r)$.

Portant dans (2), multipliant par $j_l(K_0 r) r^2$ et tenant compte de la régularité à l'origine, $g_l(r)$ est solution de l'équation intégrodifférentielle :

$$\frac{dg_l}{dr} j_l^2(K_0 r)\, r^2 = \int_0^r V(r)\,(1 + g_l(r))\, j_l^2(K_0 r)\, r^2\, dr,$$

négligeant l'intégrale contenant g_l on obtient l'approximation

$$\frac{dg_l}{dr} j_l^2(K_0 r)\, r^2 = \int_0^r V(r)\, j_l^2(K_0 r)\, r^2\, dr.$$

Pour obtenir le déphasage relatif à un puit de potentiel $U_0(r_0)$, il faut que le rapport de la pente de la fonction d'onde, à sa valeur au point r_0 soit indépendant de la valeur de $g_l(r_0)$ et de sa dérivée en ce point. Ceci est obtenu si l'on choisit K_0 de manière que l'on ait simultanément

$$\begin{cases} \displaystyle\int_0^{r_0} V(r)\, j_l^2(K_0 r)\, r^2\, dr = 0, \\ k_0^2 - K_0^2 = U_0. \end{cases} \tag{3}$$

La valeur de K_0 est alors déterminée par l'intersection de la parabole $y_1 = k_0^2 - K^2$ et de la courbe

$$y_2 = \frac{\displaystyle\int_0^{r_0} U(r)\, j_l^2(K r)\, r^2\, dr}{\displaystyle\int_0^{r_0} j_l^2(K r)\, r^2\, dr}.$$

On voit ainsi que K_0 et le puit $U_0(r_0)$ qui lui correspond dépendent de

l'énergie $h^2 k_0^2/2m$ de la particule diffusée et du nombre quantique l. On ne peut donc parler strictement d'un puit de potentiel carré, équivalent pour une valeur du nombre d'onde k_0 de la particule diffusée et pour un nombre quantique l.

Par contre les déphasages donnés pour chaque l par le puit équivalent conduisent à une bonne approximation, il résulte en effet des équations (3) que la première approximation de Born calculée pour la diffusion mise sous la forme (2) est nulle, la correction au déphasage donné par le puit de potentiel U_0 (pour l et k_0 donnés) est donc du second ordre à l'approximation de Born pour le potentiel $V(r)$. La solution de diffusion de l'équation (2) où K_0 est constant quel que soit r, conduit en effet au déphasage correct pour la solution de (1) à condition de faire le raccordement de la pente en r_0 de la solution extérieure de (2) avec la solution extérieure de (1).

Cette méthode permet d'obtenir facilement des déphasages corrects pour des puits de potentiel ne s'écartant pas trop d'un puit carré. Lorsque le nombre d'onde $k_0 \to \infty$ la profondeur des puits équivalents tend vers la même limite quel que soit l. On peut alors parler d'un puit carré équivalent à un puit de potentiel donné.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) *Voir* par exemple : L. I. SCHIFF, *Quantum Mechanics*, p. 104.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Interactions non locales et matrice de diffusion.* Note de M. **KHOSROW CHADAN**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre comment, dans une interaction qui est la somme d'une interaction locale et d'une interaction non locale séparable, on peut déterminer la partie non locale à partir de la partie locale et de la matrice de diffusion.

Récemment, des études ont été faites pour déterminer une interaction non locale séparable à partir du déphasage correspondant et de l'énergie de l'état lié qui peut exister éventuellement (1), (2).

La théorie mésique des forces nucléaires fait penser que celles-ci sont locales aux grandes distances et deviennent non locales pour des distances inférieures à une certaine distance critique. Il est donc intéressant d'étudier le problème de la relation entre l'interaction non locale séparable et la matrice de diffusion en présence d'une interaction locale. Nous nous limiterons à des interactions purement centrales, ainsi qu'au moment angulaire zéro. La généralisation au cas des moments angulaires plus élevés est immédiate.

Nous allons montrer que si la partie locale de l'interaction est connue, la détermination de sa partie non locale à partir de la matrice S se fait de façon très analogue au cas où l'interaction non locale est seule présente.

L'équation de Schrödinger réduite en présence des deux interactions s'écrit :

$$\frac{d^2}{dr^2}\psi(r)+\mathrm{E}\psi(r)=\mathrm{V}(r)\psi(r)+\lambda\mathrm{U}(r)\int_0^\infty \mathrm{U}(r')\psi(r')\,dr' \qquad (1)$$

$\mathrm{V}(r)$ étant le potentiel local et $\lambda\mathrm{U}(r)\mathrm{U}(r')$ l'interaction non locale séparable. Ils sont supposés être suffisamment réguliers dans l'intervalle $(0, \infty)$.

Considérons d'abord le problème sans l'interaction séparable. L'équation (1) se réduit à

$$\varphi''(r)+\mathrm{E}\varphi(r)=\mathrm{V}(r)\varphi(r). \qquad (2)$$

Nous supposons ici que le potentiel $\mathrm{V}(r)$ ne possède pas d'état lié [3]. Alors (2) ne possède que des solutions correspondant à des énergies positives ($\mathrm{E}=k^2$, diffusion). Suivant les conditions asymptotiques imposées, il y a diverses solutions [4] :

$$(3)\quad \begin{cases} f(\pm k, r): & \lim\limits_{r\to\infty} e^{\mp ikr} f(\pm k, r)=1;\\ \varphi(\mathrm{E}, r): & \varphi(\mathrm{E}, 0)=0, \qquad \varphi'(\mathrm{E}, 0)=1, \qquad \varphi(\mathrm{E}, r)\underset{r\to\infty}{\sim}\alpha\sin(kr+\delta_{\mathrm{V}}). \end{cases}$$

On a la relation

$$e^{2i\delta_{\mathrm{V}}}=f(k)[f^*(k)]^{-1}, \qquad f(k)\equiv f(k, 0). \qquad (4)$$

A l'aide de la fonction $f(k)$, on définit la fonction spectrale $\rho(\mathrm{E})$: $\rho(0)=0$,

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{d\rho}{d\mathrm{E}}=0 & (\mathrm{E}<0),\\ \dfrac{d\rho}{d\mathrm{E}}=\dfrac{1}{\pi}\dfrac{k}{|f(k)|^2} & (\mathrm{E}=k^2\geq 0). \end{cases}$$

La fonction spectrale et les fonctions d'onde $\varphi(\mathrm{E}, r)$ ont les propriétés suivantes [4] ($\mathrm{E}=k^2$, $\mathrm{E}'=k'^2$) :

$$(6)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} d\rho(\mathrm{E})\,\varphi(\mathrm{E}, r)\,\varphi(\mathrm{E}, r')=\delta(r-r'),\\ \displaystyle\int_0^{+\infty} dr\,\varphi(\mathrm{E}, r)\,\varphi(\mathrm{E}', r)=\left[\frac{d\rho}{d\mathrm{E}}\right]^{-1}\delta(k'^2-k^2). \end{cases}$$

Ces formules permettent de définir les transformations de Fourier « modifiées » suivantes pour les fonctions de carrés sommables :

$$(7)\quad \begin{cases} \mathrm{F}(k)=\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{F}(r)\,\varphi(\mathrm{E}, r)\,dr,\\ \mathrm{F}(r)=\displaystyle\int d\rho(\mathrm{E})\,\varphi(\mathrm{E}, r)\,\mathrm{F}(k). \end{cases}$$

A l'aide de ces transformations, nous pouvons écrire l'équation (1) dans l'espace des impulsions :

$$(\mathrm{E}-p^2)\,\psi(p)=\lambda\mathrm{U}(p)\int d\rho(\mathrm{E}')\,\psi(p')\mathrm{U}(p'). \qquad (1')$$

Dans le cas de la diffusion ($E = k^2$), nous cherchons une solution $\psi(r)$ nulle à l'origine et dont la forme asymptotique est $A\sin(kr+\delta) = A\sin(kr+\delta_V+\delta_u(V))$, $\delta_u(V)$ étant le déphasage additionnel dû à l'interaction séparable $\lambda U(r)U(r')$ *en présence de* $V(r)$. Avec cette condition asymptotique, la solution de (1') s'écrit

$$\psi(p) = \left[\frac{d\rho}{dE}\right]^{-1}\delta(p-k) - P\frac{\lambda U(p)}{p^2-k^2}\int d\rho(E')\psi(p')U(p').$$

Un calcul classique donne pour $\delta_u(V)$:

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} &-\frac{2k}{\pi}\operatorname{tg}\delta_u(V) = \Phi(k)\left[1+P\int_0^\infty\frac{\Phi(p)}{p^2-k^2}dp\right]^{-1},\\ &\Phi(k) = 2\lambda k\frac{d\rho}{dE}U'^2(k) = \frac{2\lambda k^2 U^2(k)}{\pi|f(k)|^2}.\end{aligned}\right.$$

L'équation intégrale (9) est entièrement analogue à celle qu'on obtient en l'absence de $V(r)$ ([1]), à part la modification dans les transformées de Fourier.

En ce qui concerne l'état lié éventuel d'énergie $-\gamma^2$ qui peut exister, (1') s'écrit :

$$(10)\qquad \psi_0(p) = -\frac{\lambda U(p)}{\gamma^2+p^2}\int d\rho(E')\psi(p')U(p'),$$

γ^2 étant donné par la racine unique de l'équation

$$(11)\qquad 1+\int\frac{\lambda U^2(p)}{p^2+\gamma^2}d\rho(E_p) = 0.$$

La détermination de $U(r)$ à partir de $V(r)$, du déphasage δ et de l'énergie de l'état lié éventuel $-\gamma^2$ se fait donc de la façon suivante :

1° Pas d'état lié. Nous connaissons δ et $V(r)$ et par conséquent δ_V. D'où $\delta_u(V) = \delta - \delta_V$. La solution de (9) s'écrit alors ([2])

$$(12)\qquad \left\{\begin{aligned} &\Phi(k) = -\frac{2k}{\pi}\sin(\delta-\delta_V)\,e^{\alpha(k^2)}\left[1+\sum_1^N\frac{c_n}{k^{2n}}\right],\\ &\alpha(k^2) = -\frac{2}{\pi}P\int_0^\infty\frac{\delta-\delta_V}{p^2-k^2}p\,dp.\end{aligned}\right.$$

Les c_n étant des constantes déterminées liées à $\delta - \delta_V$.

2° Il y a un état lié d'énergie $-\gamma^2$. On a alors

$$(13)\qquad \Phi(k) = -\frac{2k}{\pi}\sin(\delta-\delta_V)\,e^{\alpha(k^2)}\left[1+\sum_1^{N-1}\frac{c'_n}{k^{2n}}\right]\left[1+\frac{\gamma^2}{k^2}\right]$$

avec le même $\alpha(k^2)$ que précédemment.

$\Phi(k)$ étant calculé, nous pouvons remonter à $U(r)$ à l'aide de la seconde équations (9) et de (7).

(1) M. GOURDIN et A. MARTIN, *Nuovo Cimento*, 10, n° 6, 1957, p. 757.

(2) M. GOURDIN et A. MARTIN, Notes ronéotypées, à paraître dans *Nuovo Cimento*.

(3) Le cas où $V(r)$ possède des états liés sera considéré ultérieurement.

(4) R. JOST et W. KOHN, *Kgl. Danske Videnskab. Mat. Fys. Medd.*, 27, n° 9, 1953.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la résistivité de quelques alliages* Cu-Sb. Note (*) de MM. **ORDAN PEČIJARE** et **SYLVAIN JANSSEN**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'étude de la résistivité des alliages 70 % Sb et 90 % Sb (phase $Cu^2Sb + \delta$) en fonction de la température montre que leur coefficient de température $\alpha = [(1/\rho_0)(d\rho/dT)]$ a une valeur plus élevée que celui de beaucoup de métaux purs. La courbe $\rho = f(t)$ est approximativement une droite.

On trouve ainsi

50 % Sb-10 % Cu : $\alpha = 5{,}2.10^{-3}$;

70 % Sb-30 % Cu : $\alpha = 5.0.10^{-3}$.

On sait d'autre part qu'il existe un composé défini Cu_2Sb (*fig.* 1) pour 48,5 % Sb en poids.

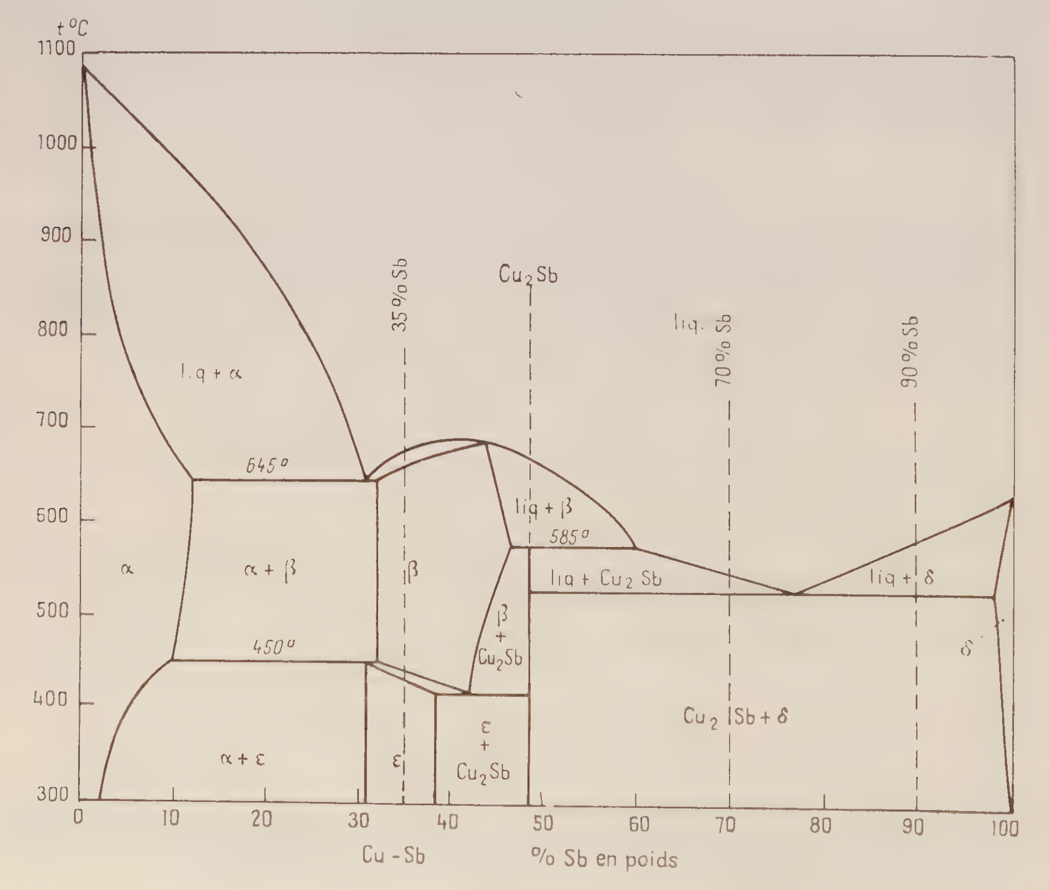


Fig. 1.

L'étude de la résistivité de ce composé montre que son coefficient de température est également très important : α_{moy} entre 0-500° C $= 5,2.10^{-3}$. On constate d'autre part qu'en traçant la courbe $\log \rho = f(t)$, tous les points se trouvent parfaitement alignés. La résistivité de ce composé est donc de la forme $\rho = \rho_0 e^{aT}$ où $a = 2,46.10^{-3}$ (*fig.* 2). (Rappelons que nous avons signalé une relation analogue pour la phase γ_2 du système binaire Cu-Al) ([1]).

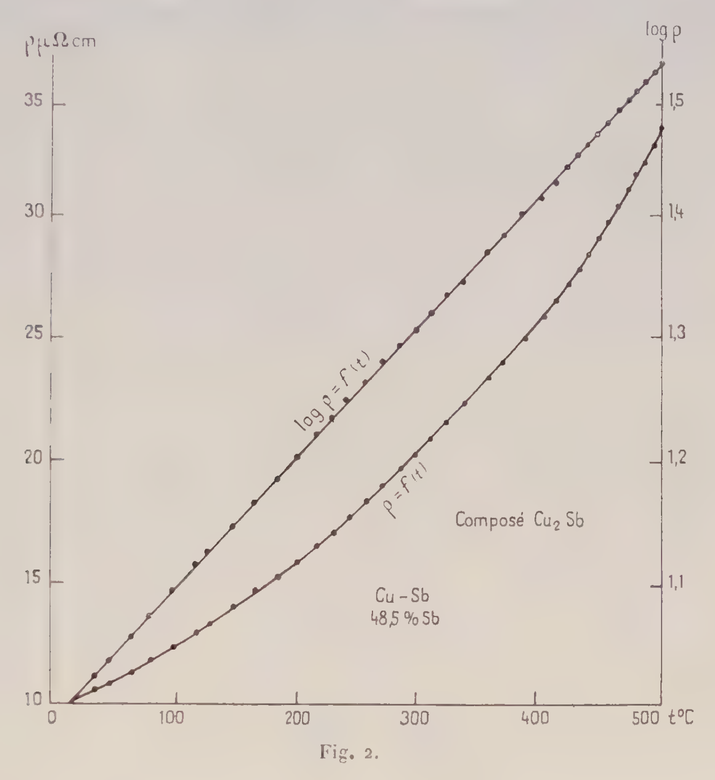


Fig. 2.

L'alliage 50 % Sb-50 % Cu ne possède pas cette particularité. La relation $\rho = \rho_0 e^{aT}$ semble donc être caractéristique du composé Cu_2Sb pur.

Enfin la phase ε possède une résistivité à froid très élevée $\rho_0 = 107$ μΩ.cm. La disparition de ε dans le cas des alliages α + ε et ε seul entraîne une chute brusque de la résistivité à la température de transformation (cas de l'alliage 35 % Sb-65 % Cu).

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1228.

MAGNÉTISME. — *Mesure du rapport gyromagnétique d'un nickel très pur.* Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Nous avions antérieurement ([1]) mesuré le rapport gyromagnétique d'un nickel ex-carbonyle IG pur à au moins 99,9 % pour lequel après correction

d'une erreur de 0,2 % découverte depuis lors, on a $\rho(e/mc) = 1,080 \pm 0,005$ soit $g' = 1,852 \pm 0,009$. La mesure du facteur g par résonance ferromagnétique effectuée par G. Asch ([2]) sur un échantillon de même provenance avait donné $g = 2,156 \pm 0,02$. Ces deux valeurs de g' et g satisfont bien la relation de Kittel-Van Vleck : $2 - g' = g - 2$ ([2]).

Sur un échantillon de nickel JM dont la pureté est donnée à 99,998 %, Asch avait obtenu $g = 2,193 \pm 0,02$ soit une valeur supérieure de 2 % à celle du nickel IG. Afin de reconnaître si cette différence est réelle ou plus simplement due aux erreurs inhérentes aux mesures de résonance nous avons mesuré le rapport gyromagnétique de ce nouveau nickel par l'effet Einstein-de Haas avec l'appareil précédemment décrit ([1]).

La tige de nickel JM étudiée, a 15,3 cm de longueur, 0,48 cm de diamètre et pèse 23,59 g. Elle a subi un recuit de 4 h à 1 000°C sous hydrogène. Au cours des expériences, l'aimantation spécifique atteinte était voisine de 37,7 u. é. m. C. G. S., à comparer à 29,5 pour le nickel IG dans le même champ de mesure, différence qui témoigne en faveur de la pureté plus grande du nouvel échantillon. A température ambiante les aimantations à saturation des deux échantillons sont toutes deux de 55,05 u. é. m. C. G. S. ([3]), ([4]).

Les résultats des mesures de rapport gyromagnétique figurent sous leur notation habituelle au tableau ci-dessous. L'examen des moyennes partielles rapportées aux nombres obtenus pour les différentes positions des inverseurs d'assymétrie (I, II, A, B) et pour les deux azimuths d'orientation de la tige (α, $\beta = \alpha + 180°$), montre que les effets des causes de perturbations sont très faibles et bien inférieures à celles relevées sur le nickel IG. Le résultat de ces mesures paraît donc très sûr; en tenant compte des causes d'erreurs systématiques introduites par les mesures secondaires on obtient une erreur totale de 0,4 % et le résultat final $\rho(e/mc) = 1,084 \pm 0,004$.

Rapports gyromagnétiques mesurés du nickel JM *en unités* $\left(\frac{mc}{e}\right)$.

Mesures.	Poids.	α I.	α II.	$\bar{\alpha}$.	β I.	β II.	$\bar{\beta}$.	$\overline{\alpha\beta}$.
1 B........	1	1,089	1,085	1,087	1,087	1,085	1,086	1,086
2 A........	1	1,083	1,087	1,085	1,094	1,105	1,100	1,092
3 A........	1	1,073	1,073	1,073	1,093	1,103	1,098	1,085
4 A........	1	1,076	1,084	1,080	1,072	1,076	1,074	1,077
5 A........	1	1,078	1,091	1,084	1,076	1,082	1,079	1,082
6 B........	1	1,091	1,084	1,088	1,092	1,075	1,084	1,086
7 B........	1	1,087	1,080	1,083	1,080	1,080	1,080	1,082
8 B........	1	1,088	1,084	1,086	1,083	1,081	1,082	1,084

$\bar{I} = 1,084$, $\bar{\alpha} = 1,083$, $\bar{A} = 1,084$;

$\overline{II} = 1,085$, $\bar{\beta} = 1,085$, $\bar{B} = 1,084$.

Moyenne finale : $1,084 \pm 0,002$.

Ce nombre correspond dans les limites des erreurs à celui de $1,080 \pm 0,005$

obtenu sur le nickel IG. La différence entre des teneurs en impuretés inférieures à 0,1 % ne semble donc pas affecter de façon importante le rapport gyromagnétique du nickel, dont la valeur élevée est maintenant bien établie.

La différence relevée par G. Asch entre les facteurs g des deux nickels ne se retrouve pas dans les facteurs g' et la relation de Kittel-Van Vleck bien vérifiée pour le nickel IG où $g = 2,156 \pm 0,02$ et $g' = 1,852 \pm 0,009$ l'est moins bien pour le nickel JM puisque pour celui-ci : $g = 2,193 \pm 0,02$ et $g' = 1,845 \pm 0,007$.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) A. J. P. MEYER et S. BROWN, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 161.

(2) A. J. P. MEYER, G. ASCH et S. BROWN, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, juillet 1957.

(3) H. DANAN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 73 et 401.

(4) A. J. P. MEYER et C. WOLFF, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 576.

(*Laboratoires Pierre Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un nouveau type d'accélérateur linéaire d'électrons à générateur haute fréquence incorporé.* Note (*) de M. **HENRI LEBOUTET**, Mlles **GERMAINE VINCENT** et **ROSE WARNECKE**, présentée par M. Camille Gutton.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit un nouveau type d'accélérateur à générateur à haute fréquence incorporé : nous donnons ici quelques précisions sur le principe de l'appareil dans lequel un faisceau d'électrons cède de l'énergie au circuit H. F. en circulant dans un sens, une fraction de ce faisceau réfléchie ou un autre faisceau circulant en sens inverse du faisceau incident peut être accéléré. Ceci est possible grâce aux propriétés des lignes périodiques à retard. On sait en effet que la distribution des champs pour ces lignes apparaît comme la superposition d'ondes progressives de vitesse de phase :

$$v = \frac{\omega}{\psi + 2k\pi},$$

avec

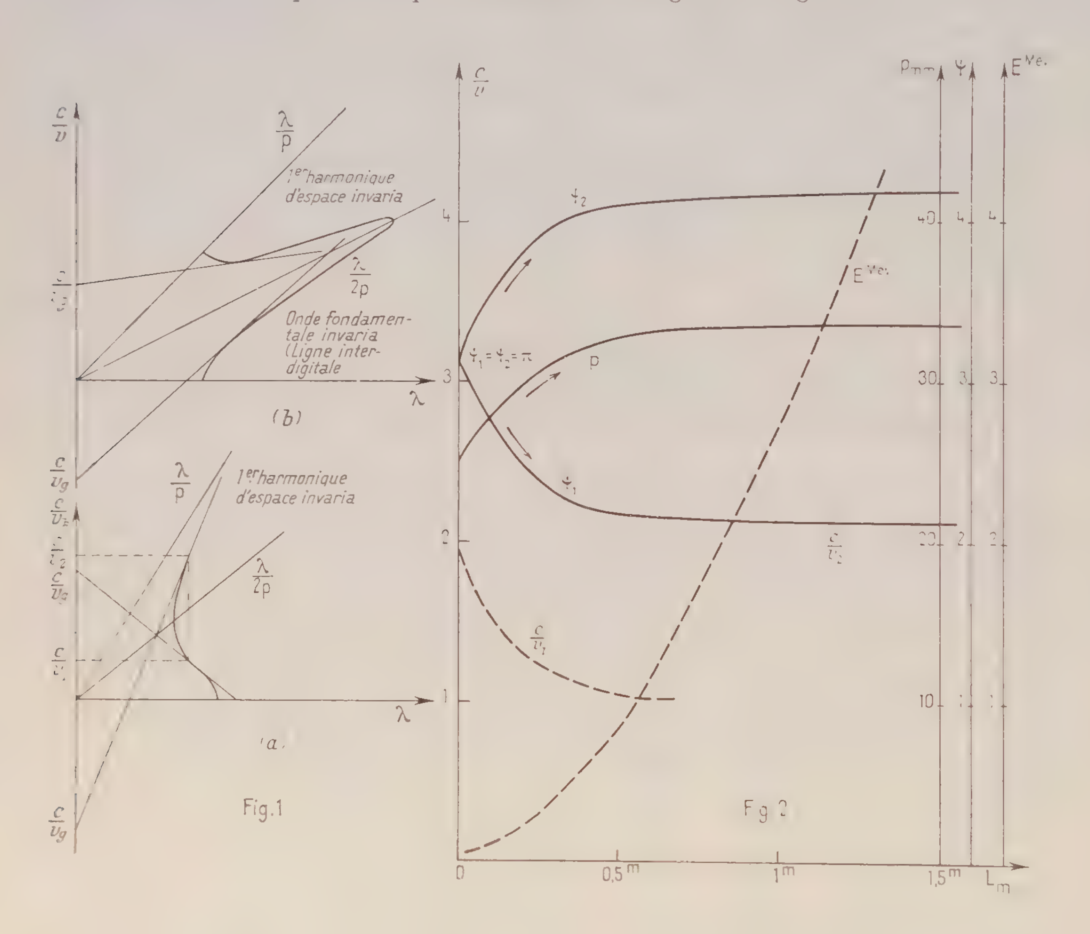
$k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots;$
p, pas de la ligne;
$\omega = 2\pi f$.

Ces ondes qu'on appelle harmoniques d'espace ont la même vitesse de groupe $v_g = p\, d\omega/d\psi$, qui coïncide avec la vitesse de propagation de l'énergie le long de la ligne et des vitesses de phase qui peuvent être de même sens que v_g ou de sens contraire suivant la valeur de k : on a ainsi des ondes directes ou inverses. Les courbes de dispersion c/v_k en fonction de la longueur d'onde sont données figure 1 pour des lignes à fondamental direct (a) et fondamental

inverse (b). Pour une même fréquence on a, de plus, la relation

$$(1) \qquad \frac{c}{v_1} + \frac{c}{v_2} = \frac{\lambda}{p}$$

entre le pas p de la ligne, la longueur d'onde λ et les vitesses v_1 de l'onde fondamentale et v_2 du premier harmonique d'espace. Prenons le cas de la figure 1 (a) : le faisceau incident d'intensité I_0 de vitesse constante v_2 cède de l'énergie à la ligne et le générateur fonctionne en carcinotron, le faisceau réfléchi d'intensité i rencontre un champ électrique croissant le long de la ligne et est accéléré.



Tant que la vitesse v_1 des électrons du faisceau i est inférieure à celle de la lumière, pour respecter la condition de phase, on doit faire varier le pas de la ligne et vérifier la relation (1), il s'ensuit que le mode d'oscillation de chaque cellule varie au cours de l'accélération. Au début de l'accélération on a $c/v_1 = c/v_2$, d'où $c/v_1 = \lambda/2p$ d'après (1) et la ligne fonctionne sur le mode π.

La figure 2 donne les résultats d'un calcul fait pour une ligne à disques fonctionnant sur 10 cm de longueur d'onde et dont les constantes surtension Q, inductance $\mathcal{L}\omega$, impédance shunt R, v_g vitesse de groupe ont été mesurées et

dont le fonctionnement en carcinotron a été vérifié. On a ainsi pour une ligne de 1,5 m de longueur, les variations de $c/v, c/v_2$, $\varphi_1 = \omega p/v_1$, $\varphi_2 = \omega p/v_2$, p et la valeur approximative de l'énergie E MeV du faisceau accéléré en fonction de la longueur L de la ligne. Ce dernier calcul est fait pour l'électron stable à la crête de l'onde et en supposant une puissance H. F. de 1 MW et une loi de variation du champ H. F. le long de la ligne en $E_0 \cos 2\pi z/L$.

L'ensemble de l'appareil est décrit figure 3 :

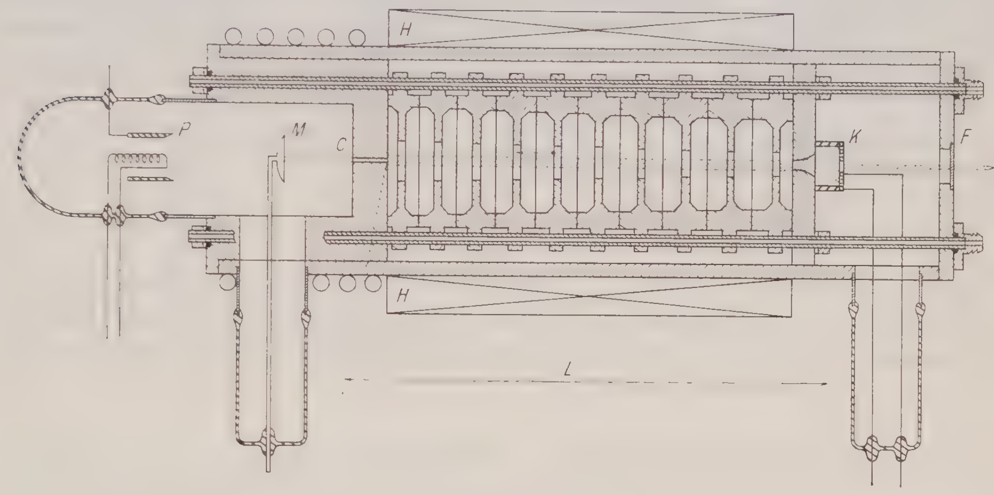


Fig. 3.

1° Un tube scellé de forme cylindrique en métal contient les cavités empilées et serrées les unes contre les autres.

2° A une extrémité un canon formé par exemple d'une spirale de tungstène thoriné, laissant le centre libre sur un diamètre de 5 mm environ.

3° A l'autre extrémité un collecteur C refroidi, percé d'un petit trou et un réflecteur M porté à un potentiel voisin de celui de la cathode.

4° Un champ magnétique H baigne l'ensemble.

Il déborde à la fois vers le canon et vers le collecteur :

a. Vers le canon : il déborde assez pour focaliser le faisceau venant de la cathode qui peut être de dimensions supérieures à celles du trou des iris, mais il agit peu sur le faisceau accéléré venant en sens inverse ;

b. vers le réflecteur en faisant varier le champ magnétique à ce niveau on peut faire varier la quantité d'électrons qui passent par le trou du collecteur à l'aller et au retour, c'est-à-dire le courant accéléré.

En faisant varier la tension réflecteur on règle la phase d'entrée dans le champ H. F. des paquets d'électrons réfléchis. Le fait qu'on admette à l'accélération des électrons déjà groupés en paquets rend le contrôle de l'accélération plus facile et doit conduire à un spectre d'énergie de l'appareil très étroit.

5° A l'arrière du canon, le fond du tube est fermé par une fenêtre mince F

par exemple une fenêtre d'aluminium ou mieux une fenêtre de platine très mince et brasée à son support.

Ce dispositif permet d'utiliser à l'extérieur du tube le faisceau d'électrons. Si l'on ne veut utiliser qu'un faisceau de rayons γ, le fond du tube sera avantageusement fermé par une lame de cuivre ou d'or par exemple.

L'ensemble peut aussi être monté directement en source de neutrons rapides, en accolant un bloc de beryllium, directement au contact de la fenêtre de sortie.

6° Côté réflecteur, une pompe P du type pompe à évaporation de titane permet de maintenir un vide correct dans l'enveloppe en l'absence de systèmes de pompage mécanique.

(*) Séance du 24 fevrier 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1399.

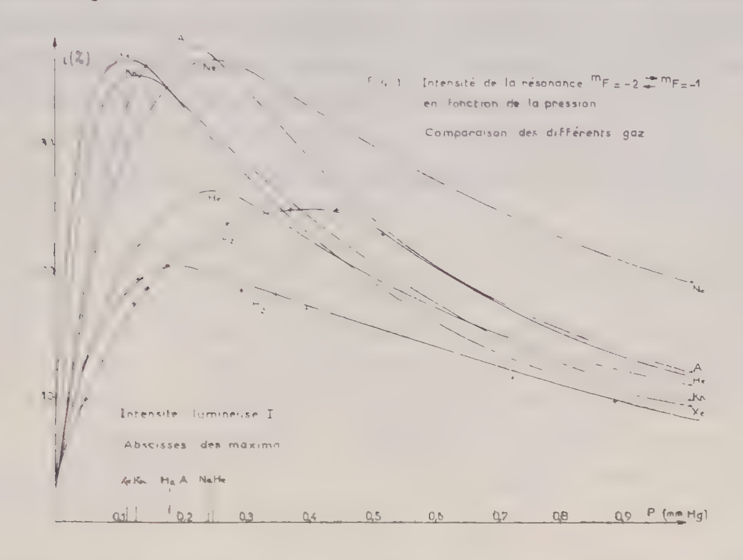
SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Action des gaz étrangers sur le taux d'orientation de la vapeur de sodium, obtenu par pompage optique.* Note de M. **Francis Hartmann**, Mlle **Mireille Rambosson**, MM. **Jean Brossel** et **Alfred Kastler**, présentée par M. Francis Perrin.

A la suite de Bender (1), Margerie (2) et Cohen-Tannoudji (3), nous avons étudié (4) l'augmentation du taux d'orientation de la vapeur de sodium par pompage optique (5) en présence de pressions variables (comprises entre 0 et 1 mm de mercure) de divers gaz (H_2, D_2, gaz rares). Le mécanisme de pompage optique est alors intermédiaire entre celui décrit par Kastler (5) et celui décrit et utilisé par Dehmelt (6) pour l'étude de diverses vapeurs alcalines (7) à des pressions beaucoup plus fortes.

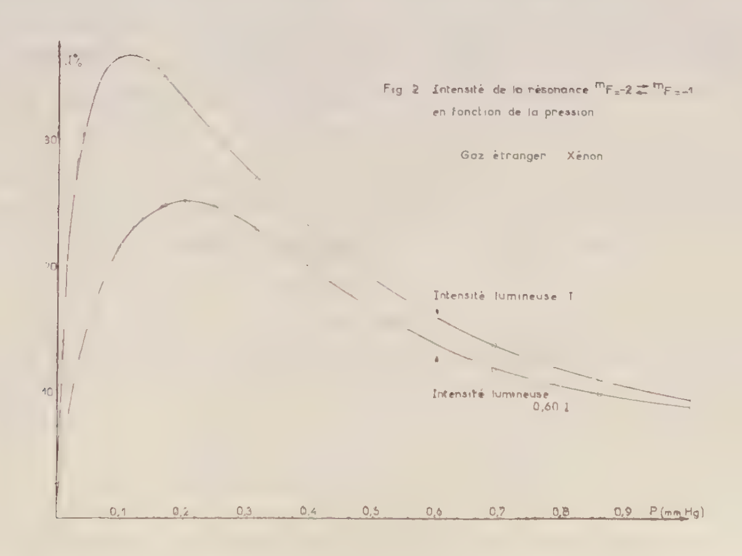
Les conditions de notre étude sont celles décrites dans les références (2) et (3); elles portent sur les raies basse fréquence $\Delta F = 0$, $\Delta m_F = 1$. Les résonances sont détectées optiquement par le changement de polarisation de la raie de résonance optique sous l'influence du champ de radiofréquence. Toutes les résonances ont été prises à la fréquence fixe de 7,77 MHz en faisant varier l'intensité du champ magnétique directeur, de l'ordre d'une dizaine d'œrsteds. Les résultats de nos mesures (*fig.* 1 et 2) représentent, en fonction de la pression de gaz étranger, la quantité $(\Delta I_\pi/I_\pi) - (\Delta I_\sigma/I_\sigma)$, I_π et I_σ étant les intensités π et σ émises par la vapeur, ΔI_π et ΔI_σ étant les variations de ces intensités qu'on observe lors de la résonance magnétique. Le niveau de radiofréquence utilisé était suffisant pour saturer la raie. Ces figures 1 et 2 sont relatives à la transition $(-2) \to (-1)$ du niveau $F = 2$, l'orientation étant produite par les raies D_1 D_2 (fournies par une lampe Philips SO60) polarisées circulairement à gauche. Nous avons évité autant que possible la contamination du gaz étranger et opéré en présence de getters. La cellule utilisée avait 12 cm de dia-

mètre. Les résultats de la figure 1 correspondent à une température de vapeur de Na de 101° C sauf ceux relatifs à D_2 où la température était 112° C.

Dans tous les cas, les courbes ont même allure, et Cohen-Tannoudji [3] a pu rendre compte qualitativement de leur forme de façon très satisfaisante. Dans



la partie montante des courbes la destruction de l'orientation (relaxation) est due aux chocs des atomes de sodium contre les parois de la cellule, les collisions d'un atome de sodium dans l'état fondamental $S_{1/2}$ contre un atome de gaz



diffusant n'étant pas désorientatrices. La partie descendante des courbes pour les pressions plus fortes est liée au phénomène de dépolarisation de la raie de résonance optique à ces pressions (transferts entre les sous-niveaux Zeeman des états excités $P_{1/2}$, $P_{3/2}$). Ceci modifie les conditions du pompage [6] et rend

la méthode précédente de détection très défavorable, mais ne signifie pas que l'orientation a disparu.

L'expérience montre (*fig.* 2) qu'à forte pression, comme on doit s'y attendre, l'intensité des résonances observées est pratiquement indépendante de l'intensité lumineuse orientatrice. La relaxation se fait alors par l'intermédiaire de l'état excité; chaque fois qu'un atome absorbe un photon, il a une chance sur n d'être désorienté; il est donc en moyenne désorienté après absorption successive de n photons. Si le temps nécessaire pour cela est court par rapport au temps de diffusion à la paroi, pour deux intensités lumineuses différentes l'orientation atteinte est la même.

Pour l'ensemble des gaz rares, les faits suivants ressortent de la figure 1 :

a. Le taux d'orientation est sensiblement le même à l'optimum pour les gaz de masse atomique plus grande que celle du sodium (Ne, A, Kr, Xe); il croît au contraire rapidement avec la masse atomique pour les gaz plus légers que Na. Ceci est conforme aux résultats du calcul de Cohen ([3]) pour des gaz pour lesquels le rapport σ/σ' de la section efficace de collision cinétique σ (gaz rare-Na) à la section efficace σ' (gaz rare-Na excité) de désorientation dans l'état excité est le même (dans la mesure où la pression optimum est voisine pour ces divers gaz).

b. La pression correspondant au maximum d'intensité des résonances est d'autant plus faible que le gaz diffuseur est plus lourd. Notons que cette dernière propriété n'est pas vraie pour les gaz H_2 et D_2.

c. L'expérience montre que pour Ne, A, Kr, Xe, les courbes, entre 0 et 1 mm, se déduisent l'une de l'autre, à la précision de nos mesures, par une affinité sur l'axe des pressions. C'est ce qu'on doit attendre si le rapport σ/σ est le même pour tous ces gaz; ceci n'est pas le cas pour l'hélium.

Soulignons enfin qu'on doit s'attendre à ce que les courbes précédentes changent avec le diamètre de la cellule d'observation. La pression optimum en particulier doit être plus forte sur une cellule plus petite.

([1]) P. L. Bender, *Thèse*, Université de Princeton, 1956.

([2]) J. Margerie, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1955; J. Margerie, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 865.

([3]) C. Cohen-Tannoudji, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956; C. Cohen-Tannoudji, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1027.

([4]) F. Hartmann, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1957.

([5]) A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, 255; *Physica*, **17**, 1951, p. 191; J. P. Barrat, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1954; J. P. Barrat, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1196; *Voir* aussi A. Kastler, *Nuovo Cimento*, **6**, n° 3 del Suppl., p. 1148, *fig.* 10.

([6]) H. G. Dehmelt, *Phys. Rev.*, **105**, 1957, p. 1487 et 1924.

([7]) W. E. Bell et A. L. Bloom, *Phys. Rev.*, **107**, 1957, p. 1559 et **109**, 1958, p. 219 (sodium); W. Franzen et A. G. Emslie, *Phys. Rev.*, **108**, 1957, p. 1453 (sodium); M. Arditi

et T. R. CARVER, (*sous presse*) (sodium et cæsium); A. BLANDIN et J. P. BARRAT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2041 (cæsium); T. SKALINSKI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1908 (cæsium); W. E. BELL et A. L. BLOOM, (*sous presse*) (potassium, rubidium, cæsium).

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur les équations et le diagramme théorique du moteur shunt à collecteur à alimentation rotorique*. Note (*) de MM. **MAX TEISSIE-SOLIER** et **YVES SEVELY**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une nouvelle forme des équations du moteur Schrage faisant apparaître les inductances des fuites totales.

Les équations du moteur Schrage relatives à une phase peuvent s'écrire :

$$v_1 = r_1 i_1 + \frac{d\Phi_{1t}}{dt}, \qquad (1)$$

$$e_2 = r_2 i_2 + \frac{d\Phi_{2t}}{dt}, \qquad (2)$$

v_1, tension d'alimentation ;
r_1, résistance primaire ;
Φ_{1t}, flux total intéressant l'enroulement primaire ;
e_2, force électromotrice induite dans l'enroulement de réglage par le primaire ;
r_2, résistance totale du circuit parcouru par le courant i_2 ;
Φ_{2t}, flux total intéressant l'enroulement statorique seul.

La machine étant supposée linéaire, en désignant par (1), (2) et (3) les enroulements primaire (rotorique), secondaire (statorique) et de réglage (rotorique), Φ_{1t} et Φ_{2t} résultant de la circulation des courants dans les trois enroulements peuvent être mis sous la forme

$$\Phi_{1t} = \Phi_{11} + \Phi_{21} + \Phi_{31},$$
$$\Phi_{2t} = \Phi_{22} + \Phi_{12} + \Phi_{32}.$$

avec

$$\Phi_{11} = \mathcal{L}_1 i_1, \qquad \Phi_{21} = \mathcal{M}_{21} i_2, \qquad \Phi_{31} = \mathcal{M}_{31} i_2,$$
$$\Phi_{22} = \mathcal{L}_2 i_2, \qquad \Phi_{12} = \mathcal{M}_{12} i_1, \qquad \Phi_{32} = \mathcal{M}_{32} i_2.$$

$\mathcal{L}_i$ étant une self-inductance et $\mathcal{M}_{ji}$ une mutuelle inductance cycliques.

D'où une nouvelle expression des équations (1) et (2)

$$V_1 = (r_1 + j\mathcal{L}_1\omega) I_1 + j\mathcal{M}'_{21}\omega I_2, \qquad (1')$$

$$E_2 = (r_2 + j\mathcal{L}'_1 g\omega) I_2 + j\mathcal{M}_{12} g\omega I_1, \qquad (2')$$

avec

$$\mathcal{M}'_{21} = \mathcal{M}_{21} + \mathcal{M}_{31}$$

et

$$\mathcal{L}'_2 = \mathcal{L}_2 + \mathcal{M}_{32}.$$

Le diagramme circulaire peut être construit à partir des trois points correspondant aux valeurs $g = 0$, ∞ et 1.

1° $g = 0$:

$$I_{10} = I'_{10} - \frac{j\mathcal{M}'_{21}}{r_1 + j\mathcal{L}_1\omega}\frac{E_2}{r_2} \# I'_{10} - \frac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}\frac{E_2}{r_2},$$

I'_{10} étant le courant à vide du moteur Schrage dont les balais sont en coïncidence sur le collecteur.

2° $g = \infty$:

$$I_{1\infty} = \frac{V_1}{r_1 + jN'_1\omega}, \qquad \text{avec} \quad N'_1 = \mathcal{L}_1 - \frac{\mathcal{M}'_{21}\mathcal{M}_{12}}{\mathcal{L}'_2}.$$

Si les balais sont en court-circuit sur le collecteur, l'enroulement de réglage est sans action :

$$\mathcal{M}_{31} = \mathcal{M}_{32} = 0$$

et

$$N'_1 = \mathcal{L}_1 - \frac{\mathcal{M}^2_{12}}{\mathcal{L}_2} = N_1 \qquad \text{(inductance des fuites totales du moteur asynchrone correspondant).}$$

3° $g = 1$:

$$I_{11} \# \frac{V_1 - \dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}'_2}E_2\left(1 + j\dfrac{r_2}{\mathcal{L}'_2\omega}\right)}{\left[r_1 + r_2\dfrac{\mathcal{M}'_{21}\mathcal{M}_{12}}{\mathcal{L}'^2_2}\right] + jN'_1\omega},$$

l'approximation consistant à négliger r_2^2 devant $\mathcal{L}'^2_2\omega^2$.

En poussant plus loin la simplification on peut écrire :

$$I_{11} \# \frac{V_1 - \dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}'_2}E_2}{\left[r_1 + r_2\dfrac{\mathcal{M}'_{21}\mathcal{M}_{12}}{\mathcal{L}'^2_2}\right] + jN'_1\omega}.$$

Pour analyser l'influence de E_2 sur la vitesse et le facteur de puissance à vide, éliminons I_2 entre les équations (1′) et (2′). Nous avons, en appelant g_v et I_{1v} le glissement et le courant à vide, E_{2a} et E_{2r} les composantes active et réactive de E_2,

$$E_2 = E_{2a} + E_{2r} = r_2\frac{I'_{10} - I_{1v}}{\dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}} + jg_v\left[\mathcal{L}'_2\omega\frac{I'_{10} - I_{1v}}{\dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}} + \mathcal{M}_{12}\omega I_{1v}\right].$$

I'_{10} et I_{1v} étant très sensiblement déphasés de $\pi/2$ par rapport à la tension d'alimentation on peut remplacer la relation précédente par les deux égalités

$$E_{2a} = jg_v\left[\mathcal{L}'_2\omega\frac{I'_{10} - I_{1v}}{\dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}} + \mathcal{M}_{12}\omega I_{1v}\right],$$

$$E_{2r} = r_2\frac{I'_{10} - I_{1v}}{\dfrac{\mathcal{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}}.$$

1° $E_{2r} = 0$ (force électromotrice en phase avec la tension primaire, obtenue

par un décalage symétrique des balais) :

$$I_{1v} = I'_{10} = \frac{V_1}{\Gamma_1 + j\mathcal{L}_1\omega} \# \frac{V_1}{j\mathcal{L}_1\omega},$$

$$g_v = \frac{E_2}{j\mathfrak{M}_{12}\omega I_{1v}} \# \frac{E_2}{\frac{\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}_1}V_1}.$$

$E_2/(\mathfrak{M}_{12}/\mathcal{L}_1)$ est la valeur de la force électromotrice de réglage ramenée au primaire

2° $E_{2r} \neq 0$ (réglage dissymétrique des balais sur le collecteur). Un calcul simple nous conduit à

$$g_v \# \frac{E_{2a}}{\frac{\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}_1}V_1} \frac{1}{1 + \frac{N'_2\omega}{r_2}\frac{E_{2r}}{\frac{\mathfrak{M}_{12}}{\mathcal{L}_1}V_1}} \qquad \text{où} \quad N'_2 = \mathcal{L}'_2 - \frac{\mathfrak{M}_{12}\mathfrak{M}'_{21}}{\mathcal{L}_1}.$$

Si E_{2r}, sans être nul, n'est pas très important, bien que le courant à vide soit différent de I'_{10} (ce qui se traduit par une modification sensible du facteur de puissance) on retrouve pour g_v l'expression obtenue dans le cas précédent.

On parvient ainsi au résultat classique concernant l'influence de la force électromotrice de réglage :

— la composante active agit sur la vitesse;

— la composante réactive a une action prépondérante sur le facteur de puissance.

(*) Séance du 24 février 1958.

PHOTOGRAPHIE. — *Étude de l'effet Callier et de sa relation avec la granularité des plaques photographiques.* Note de M. **Pierre Vernier**, présentée par M. André Danjon.

On expose une étude expérimentale et théorique de l'effet Callier et l'on explique la nature de la relation qui peut exister entre l'effet Callier et la granularité.

Lorsqu'on mesure la densité d'une plaque photographique, on l'éclaire avec un système optique condenseur et l'on recueille le flux lumineux sortant de la plaque avec un système optique collecteur. La densité D d'une plage S donnée dépend des ouvertures numériques $N \sin\alpha$ du condenseur et $N' \sin\alpha'$ du collecteur.

Eggert et Küster [1] ont trouvé une relation entre le diamètre des grains d'argent développés et le coefficient de Callier Q qui est le rapport entre la densité spéculaire ($N \sin \alpha = N' \sin \alpha' = 0$) et la densité diffuse ($N' = 1$, $\sin \alpha' = 1$, $N \sin \alpha = 0$). Ils ont proposé d'utiliser ce coefficient pour mesurer la granularité des plaques, mais cette méthode n'est pas toujours en accord avec celles qui utilisent la mesure directe des fluctuations de transparence des plaques. Je vais montrer que ce phénomène est prévisible et, dans le cas de plaques exposées à des électrons, très important.

Étude expérimentale. — Pour servir de base à la théorie qui va suivre, j'ai mesuré les variations de densité de plaques exposées à des électrons de 25 kV en fonction de $N \sin \alpha$ et $N' \sin \alpha'$.

J'ai mis en évidence trois résultats qui apparaissaient déjà d'une façon plus ou moins explicite dans les travaux déjà publiés [2] sur des plaques exposées à la lumière et dont une théorie satisfaisante doit rendre compte :

A. La densité pour une valeur donnée de $N' \sin \alpha'$ présente pour $N \sin \alpha = N' \sin \alpha'$ un maximum d'autant plus élevé que $N' \sin \alpha'$ est plus petit.

B. La densité est une fonction symétrique de $N \sin \alpha$ et $N' \sin \alpha'$.

C. Les variations de la densité avec les ouvertures $N \sin \alpha$ et $N' \sin \alpha'$ sont plus rapides pour de faibles ouvertures si la granularité est faible et plus rapides pour de grandes ouvertures si la granularité est forte.

Théorie. — Powell [3] avait calculé le coefficient de Callier dans le cas où $N \sin \alpha = 0$ en admettant que chaque grain d'argent diffusait la lumière comme s'il était seul dans l'émulsion. J'ai assimilé chaque plaque à une lame à faces parallèles surmontée d'un écran infiniment mince, parfaitement opaque aux points recouvert par de l'argent et parfaitement transparent aux autres points. Sur chaque plaque, j'avais collé au baume du Canada une lamelle couvre-objet. D'autre part j'ai pu vérifier que l'épaisseur absorbante de l'émulsion développée était très faible (moins de 2μ pour des plaques nucléaires). Le modèle utilisé devrait donc représenter particulièrement bien les plaques dans les conditions où je les ai mesurées.

Soient :

$T = 10^{-D}$, la transparence de la surface S de plaque à mesurer;

$f(x, y)$, une fonction nulle si le point de coordonnées x, y de la surface de l'émulsion est recouvert par de l'argent, égale à 1 dans le cas contraire;

$\Psi(x, y)$, une fonction égale à 1 si le point (x, y) est dans la plage S à mesurer, nulle dans le cas contraire;

$\Gamma(x_1, y_1; x_2 y_2)$, le degré de cohérence [4] de la lumière aux points (x_1, y_1) et (x_2, y_2);

$\Gamma'(x_1, y_1; x_2, y_2)$, le degré de cohérence de la lumière que recevraient les points (x_1, y_1) et (x_2, y_2) si la pupille d'entrée du collecteur était une source uniforme de lumière.

J'ai montré que

$$(1)\qquad T = \frac{\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\Gamma(x_1y_1\,;\,x_2y_2)\,\Gamma'(x_1y_1\,;\,x_2y_2)\,\psi(x_1y_1)\,\psi(x_2y_2)\\ \qquad\times f(x_1y_1)\,f(x_2y_2)\,dx_1\,dy_1\,dx_2\,dy_2\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\Gamma(x_1y_1\,;\,x_2y_2)\,\Gamma'(x_1y_1\,;\,x_2y_2)\,\psi(x_1y_1)\\ \qquad\times\psi(x_2y_2)\,dx_1\,dx_2\,dy_1\,dy_2\end{array}\right\}}.$$

En supposant que la lumière fournie par le condenseur puisse être assimilée à une lumière monochromatique de longueur d'onde λ, le condenseur et le collecteur étant des systèmes centrés on a [4]

$$(2)\qquad \Gamma = \frac{J_1(k\rho)}{k\rho}, \qquad \Gamma' = \frac{J_1(k'\rho)}{k'\rho},$$

avec

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} N \sin\alpha, \qquad k' = \frac{2\pi}{\lambda} N' \sin\alpha', \qquad \rho^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2.$$

Si la surface S est assez grande, $G(\rho)$ étant la probabilité pour que deux points pris au hasard sur la plaque à la distance ρ l'un de l'autre ne soient couverts ni l'un ni l'autre par de l'argent, il résulte des formules (1) et (2) que

$$(3)\qquad D = \operatorname{colog}_{10} K \int_0^{\infty} \frac{1}{\rho} J_1(k\rho)\, J_1(k'\rho)\, G(\rho)\, d\rho,$$

avec

$$K = \frac{2k}{k'} \quad \text{si} \quad k \leqq k',$$
$$K = \frac{2k'}{k} \quad \text{si} \quad k' \leqq k.$$

$G(\rho)$ est une fonction non croissante qui devient sensiblement stationnaire et égale à $G^2(0)$ dès que ρ dépasse le diamètre maximum de la trace produite par un électron. Dans ces conditions les résultats expérimentaux A, B et C énoncés plus haut peuvent être démontrés à partir de la formule (3).

J'ai pu montrer que, si les dimensions de la surface S sont grandes devant celles de la trace d'un électron, l'écart quadratique moyen relatif $(\Delta T/T)$ de la transparence d'une surface S de plaque était liée à la fonction $G(\rho)$ par la relation

$$(4)\qquad \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2 = \left(\frac{q^2}{S}\right) \int_0^{\infty} \left| \frac{G(\rho)}{G^2(0)} - 1 \right| 2\pi\rho\, d\rho,$$

q étant le rapport de la densité d'une grande surface de plaque à la quantité $\operatorname{colog}_{10} G(0)$. q peut être calculé par la formule (3) et est toujours compris entre 1 et 2.

Des formules (3) et (4) il résulte que la granularité et l'effet Callier peuvent

être calculés à partir de la même fonction $G(\rho)$, Mais $G(\rho)$ intervient avec un poids supérieur pour les faibles valeurs de ρ dans l'effet Callier et pour les grandes valeurs de ρ dans la granularité. Si la fonction $G(\rho)$, pour une densité diffuse donnée, ne dépendait que du diamètre moyen des grains d'argent développés, il y aurait donc une relation bien définie entre la granularité et l'effet Callier. Mais ceci n'est qu'une approximation pour des plaques exposées à la lumière puisque $G(\rho)$ dépend de la répartition des diamètres des grains d'argent. Pour des plaques exposées à des électrons, $G(\rho)$ dépend de l'énergie des électrons et de la proportion de bromure d'argent dans l'émulsion. L'étude de l'effet Callier fournit alors des indications sur le diamètre des grains d'argent ou celui des traces produites par les électrons suivant que les grains d'argent produits par un électron sont éloignés les uns des autres ou forment une masse compacte.

(1) EGGERT et KÜSTER, *Kinotechnik*, 16, 1934, p. 127; *voir* aussi : FRIESER, *Science et Industrie photographique*, 28, 1957, p. 436.

(2) GÖRISCH, *Z. Wiss Phot.*, 48, 1953, p. 85; MEES, *The theory of photographic process*, 1954.

(3) POWELL, *J. phot. Sc.*, 4, 1956, p. 120.

(4) HOPKINS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 508.

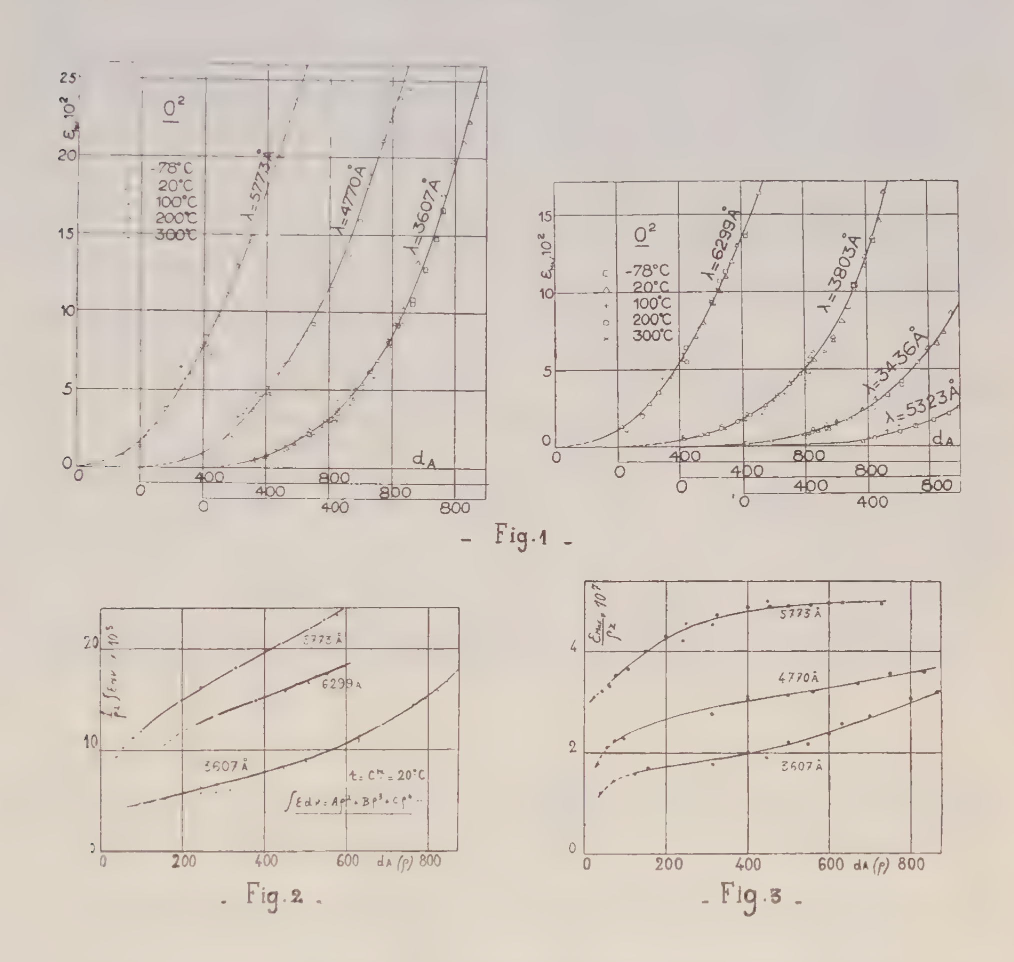
SPECTROSCOPIE. — *Effet de pression et de température sur les bandes du spectre de l'oxygène pur entre 2 400 et 6 500 Å*. Note (*) de M. JEAN ROBIN, présentée par M. Eugène Darmois.

L'intensité intégrée des bandes situées entre 3 000 et 6 500 Å, aux très fortes pressions, croît plus vite que le carré de la densité relative ρ et augmente avec la température. Entre 2 400 et 3 060 Å la structure de triplet disparaît très rapidement lorsque la température croît. Aux fortes densités gazeuses le système de bandes triples $^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-$ est remplacé par des bandes analogues à celle du spectre O^2 liquide.

Les divers systèmes de bandes apparaissant dans le spectre d'absorption de l'oxygène gazeux comprimé ont été étudiés depuis longtemps par de nombreux auteurs et notamment par Finkelburg et Steiner (1) et Salow (2) à des pressions relativement basses.

Nous donnons quelques résultats à pressions plus élevées, faisant suite à ceux que nous avons publiés antérieurement (3), (4) et relatifs ici : 1° au système de transitions doubles simultanées dans les molécules $(O^2)^2$ (de 3 000 à 6 500 Å) dont nous avons poursuivi l'étude jusqu'à 5 000 atm à température ordinaire et jusqu'à 1 500 atm à des températures allant de — 78 à + 300° C, et 2° au système de bandes triples $^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-$ (de 2 400 à 3 060 Å) induites par chocs dans une molécule O^2 sur lequel nous avons étudié l'effet de la densité et de la température.

1° *Transitions doubles simultanées dans les molécules* $(O^2)^2$. — Jusqu'à 5000 atm le coefficient d'extinction $\varepsilon_{max} = 1/l \log_{10}(I_0/I)$ ou maximum des différentes bandes croît rapidement avec la densité relative ρ, même un peu plus vite que ρ^2 ainsi que le montrent les figures 1 et 3.



- Fig. 1 -

- Fig. 2 -

- Fig. 3 -

Les différentes bandes de ce groupe ayant des comportements analogues, nous raisonnerons par la suite sur une seule d'entre elles, la bande 3607 Å. On peut remarquer également sur la figure 1 que l'augmentation de ε_{max} avec la température est très faible.

La figure 4 montre que les bandes s'élargissent un peu lorsque la pression croît. De 100 à 600 amagats environ, on peut assez bien représenter la variation de $\int \varepsilon \, d\nu$ par une expression de la forme $A\rho^2 + B\rho^3$. Pour les densités supérieures, il est nécessaire d'ajouter un terme en ρ^4 (*fig.* 2).

Sur la figure 5, nous avons représenté quelques profils de la bande 3607 Å à température variable et à densité constante (sauf à 300° C). L'élargissement en fonction de T est très net et cela, ajouté à un léger accroissement de ε_{max} avec

T donne une augmentation de $\int \varepsilon\, d\nu$ sensiblement linéaire avec celle de T. Ainsi, pour cette bande, et pour une même densité de 420 amagats : $\int \varepsilon\, d\nu_{(-78^\circ\mathrm{C})} \simeq 11\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{cm}$ et $\int \varepsilon\, d\nu_{(+300^\circ\mathrm{C})} \simeq 26\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{cm}$.

2° *Système des bandes triples* ${}^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-$. — Nous savons que (²), au-delà de quelques atmosphères ce système de bandes triples se superpose au système ${}^3\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$ des bandes de Herzberg puis devient prépondérant et apparemment le remplace. La composante de plus grande longueur d'onde de chaque bande

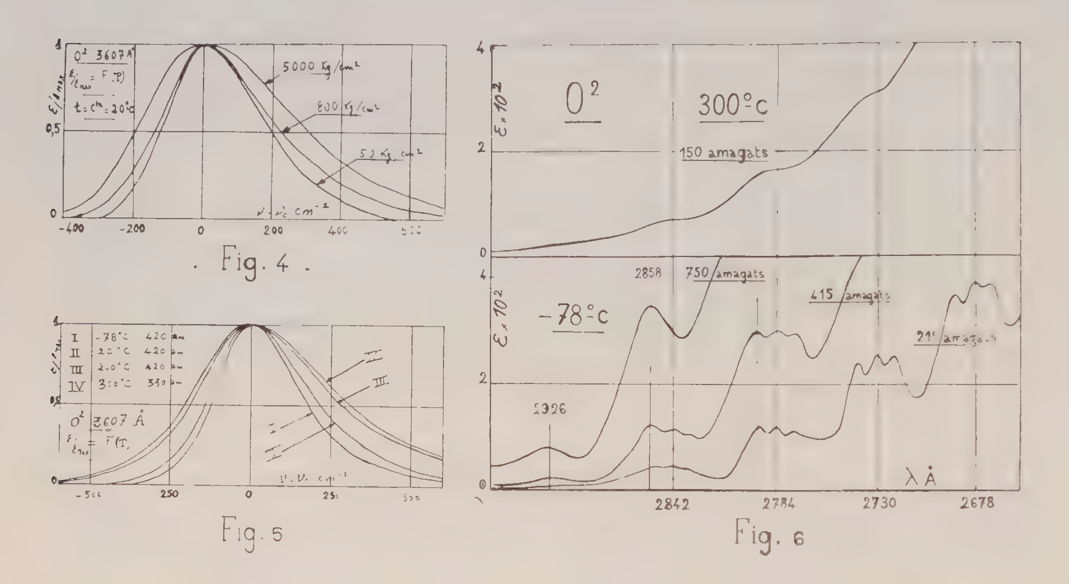


Fig. 4.

Fig. 5

Fig. 6

triple correspond à peu près à la longueur d'onde moyenne d'une bande de Herzberg. Les intensités des maxima de ces bandes triples croissent comme le carré de la densité relative ρ jusque vers 400 amagats à température ordinaire puis un peu plus vite que ρ^2. La structure de triplet diminue lorsque la densité relative croît et aux fortes densités, on ne peut séparer l'intensité propre des bandes triples de celle de l'absorption continue qui s'y ajoute.

La figure 6 montre que l'effet de la température est moins considérable sur l'absorption que sur la structure de triplet qui est déjà presque disparue à 150 amagats et 300° C (⁵). A — 78° C, cette structure étant encore visible à des densités relatives de 500 amagats jusqu'au triplet (2855, 2847, 2832 Å), on voit apparaître de nouvelles bandes situées vers 2795, 2858 et 2926 Å qui se superposent à la composante de plus grande longueur d'onde des bandes triples correspondantes. A 750 amagats et — 78° C la structure triple n'existe plus : seules les bandes 2795, 2858 et 2926 Å précitées demeurent. Il est vraisemblable que ces bandes du domaine des très fortes densités d'oxygène gazeux correspondent aux bandes du spectre de l'oxygène liquide (816 amagats) dont les longueurs d'onde sont très voisines.

Le fait que, lorsque la densité croît on passe successivement des bandes de Herzberg aux bandes triples puis aux très fortes densités à des bandes analogues à celles de O^2 liquide et que les termes se correspondent dans chaque système, permet de penser que l'origine de ces trois systèmes pourrait être la même. Or, dans l'oxygène liquide, il a montré récemment ([6]) que la première bande du système de transitions électroniques existant dans cette région ultraviolette du spectre doit être la bande 3 060 Å. Les bandes 2 926, 2 958 et 2 795 Å observées par nous dans l'oxygène fortement comprimé correspondraient aux termes 2, 3 et 4 de ce système. La supposition faite plus haut sur la correspondance entre les bandes à fortes et faibles pressions conduirait en outre à considérer le terme O—O du système $3_{\Sigma_u^+} + 3_{\Sigma_g^-}$, situé vers 2 795 Å, comme le terme (4-0) du système.

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) W. Finkelnburg et W. Steiner, *Z. Physik*, 79, 1932, p. 69.

([2]) H. Salow, *Dissertation*, Berlin, 1935.

([3]) J. Robin et S. Robin, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 331.

([4]) J. Robin, M. Desmaret et F. Ubelmann, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1750. (Nous rappelons que dans la troisième phrase du texte de cette Note, par suite d'une omission, il convient de lire : « Nous nous intéressons ici aux bandes 7 620 et 6 880 Å *d'un troisième groupe s'étendant de* 13 000 *à* 6 500 Å*; les bandes de ce groupe étant* attribuées à des transitions interdites $^1\Delta - {}^3\Sigma$ et $^1\Sigma - {}^3\Sigma$ dans les molécules O^2, ... ».)

([5]) A. Herzog et W. Wieland avaient déjà constaté, à 1 100°C et sous quelques amagats, une disparition de la structure de bandes triples (*Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 432.)

([6]) V. I. Dianov-Klokov, *Opt. i Spektrosk. S.S.S.R.*, 1, (5), 1956, p. 650.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Calcul des bandes d'énergie d'un solide avec interaction spin-orbite.* Note (*) de M. **Daniel Saint-James**, transmise par M. Francis Perrin.

On donne une méthode de détermination des bandes d'énergie d'un solide dans le cas de l'interaction spin-orbite, quel que soit l'ordre de grandeur de celle-ci.

1. Slater et Saffren ([1]) ont proposé une méthode d'approximation pour le calcul des bandes d'énergie d'un électron sans spin. Cette méthode a été étendue au cas où il existe une interaction spin-orbite.

Les hypothèses sont les suivantes :

a. à l'intérieur de sphères S_i non sécantes, de rayon r_i entourant chaque atome $\vec{R}_i$ le potentiel est radial. L'équation de Schrödinger est $\left(\text{l'origine étant en } \vec{R}_i\right)$

$$(-\nabla^2 + V(r) + \lambda(r)\vec{l}.\vec{s})\Psi = E\Psi; \tag{1}$$

b. à l'extérieur des sphères le potentiel $V(r)$ et par conséquent $\lambda(r)$ sont nuls.

Pour résoudre le problème ainsi posé on cherchera un système de fonctions de base :

a. satisfaisant à l'équation de Schrödinger à l'intérieur et à l'extérieur des sphères;

b. continues sur les sphères S_i.

On choisira comme nombres quantiques le carré et la composante z du moment cinétique total

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}.$$

La solution pourra alors être développée en fonctions propres, communes à

$$\vec{j}^2 = j(j+1), \qquad j_z = m, \qquad \vec{l}^2 = l(l+1).$$

On l'écrira

$$\Psi = \sum_{j,m} A_{j,m}(r) \,|\, j, m \rangle. \tag{2}$$

2. *a*. A l'extérieur, on peut choisir comme solution « l'onde plane »

$$e^{i\vec{k}.\vec{R}}\left(\alpha_{\vec{k}} \,|+\rangle + \beta_{\vec{k}} \,|-\rangle\right). \tag{3}$$

Le référentiel étant fixé à l'origine des coordonnées, $\vec{k}$ étant l'axe des z. Cette procédure ne permettra pas de raccorder les dérivées sur les sphères S_i. Il en résultera une discontinuité qui contribuera à l'énergie de la fonction d'onde (onde plane corrigée) formée.

b. A l'intérieur, comme j peut prendre les deux valeurs $l \pm 1/2$, l'équation (1) se décomposera en deux équations radiales ($\pm$ suivant la valeur de j) et l'onde plane corrigée s'écrira

$$\begin{aligned} \Psi = {} & \varepsilon\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}\left(\alpha_{\vec{k}} \,|+\rangle + \beta_{\vec{k}} \,|-\rangle\right) \\ & + \sum_i \varepsilon_i \sum_l \left\{ \sqrt{l+1}\left(a_{il}^{+} \left| l+\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle + b_{il}^{+} \left| l+\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2} \right\rangle \right) u_{il}^{+}(r, E_{il}^{+}) \right. \\ & \left. \qquad + \sqrt{l}\left(a_{il}^{-} \left| l-\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle + b_{il}^{-} \left| l-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2} \right\rangle \right) u_{il}^{-}(r, E_{il}^{-}) \right\}, \end{aligned} \tag{4}$$

$u_{il}(r, E_{il}^{\pm})$ sont les solutions régulières et correctement normées des deux équations radiales, pour les paramètres $E_{il}^{\pm}$; $a_{il}^{\pm}$ et $b_{il}^{\pm}$ sont des constantes déterminées par l'équation de continuité.

$\varepsilon = 0$ à l'intérieur des sphères, 1 à l'extérieur ;

$\varepsilon_i = 1$ à l'intérieur de la sphère S_i, 0 à l'extérieur.

On écrit l'équation de normalisation de la fonction d'onde (4), et celle donnant l'énergie E de cette onde (compte tenu du terme de surface, contribution de la discontinuité des dérivées). La combinaison de ces équations conduit à une relation entre E, $|\vec{k}|^2$ (énergie de l'onde plane) et les paramètres $E_{il}^{\pm}$. Un calcul variationnel prouve que E est extrémale si l'on fait

$$E_{il}^{+} = E_{il}^{-} = E. \tag{5}$$

On en déduit une relation entre E et $\left|\vec{k}\right|^2$ qui permet de déterminer les ondes planes corrigées de la forme (4) utilisées dans la suite du calcul. C'est-à-dire

$$(6)\quad \Omega\left(\mathrm{E}-\left|\vec{k}\right|^2\right)=\sum_{i,\,l} 4\pi r_i^2\, j_l(kr_i)\left[(l+1)\frac{d\log u_{\mathrm{II}}^{+}(r,\,\mathrm{E})}{dr}+\frac{l\,d\log u_{\mathrm{II}}^{-}(r,\,\mathrm{E})}{dr}\right]_{r=r_i},$$

Ω est le volume extérieur aux sphères.

Cette équation se réduit à celle de Slater-Saffren si l'interaction spin-orbite est nulle.

3. Pour calculer l'énergie de la bande, on développera la fonction solution de l'équation de Schrödinger générale du solide en série de fonctions de la forme (4), pour des vecteurs $\vec{k}_0+\vec{\mathrm{M}}$ où $\vec{\mathrm{M}}$ est une translation du réseau réciproque :

$$(7)\quad \Psi\left(\vec{k}_0\right)\sum_{\vec{\mathrm{M}},\,n} a_{\vec{\mathrm{M}}}^{n}\Psi\left(\vec{k}_0+\vec{\mathrm{M}},\,\mathrm{E}_{\vec{\mathrm{M}}}^{n}\right).$$

Deux indices sont nécessaires pour l'énergie des ondes planes corrigées, car l'équation implicite (6) fait correspondre plusieurs valeurs de E à une valeur de $\vec{k}$.

L'axe de quantification étant choisi une fois pour toutes, les constantes $\alpha_{\vec{\mathrm{M}}}$ et $\beta_{\vec{\mathrm{M}}}$ qui apparaissent dans (4) (remplaçant $\alpha_{\vec{k}}$ et $\beta_{\vec{k}}$), peuvent s'exprimer en fonction de α_0 et β_0 $\left(\vec{\mathrm{M}}=0\right)$. On groupera dans (4) les parties ne dépendant que de α_0 et celles ne dépendant que de β_0. (7) devient

$$(7')\quad \Psi\left(\vec{k}\right)=\sum_{\vec{\mathrm{M}},\,n}\mathrm{A}_{\vec{\mathrm{M}}}^{n}\varphi_{\alpha_0}\left(\vec{k}_0+\vec{\mathrm{M}}\right)+\sum_{\vec{\mathrm{M}}}\mathrm{B}_{\vec{\mathrm{M}}}^{n}\varphi_{\beta_0}\left(\vec{k}_0+\vec{\mathrm{M}}\right).$$

L'équation caractéristique obtenue sera donc de degré double de celui de l'équation de l'électron sans spin (ce qui correspond à la dégénérescence $2s+1=2$ de ce dernier). Elle se réduit à celle-ci, si l'interaction spin-orbite est nulle.

Elle est un carré parfait si le système cristallin possède un centre de symétrie.

Les éléments de matrice s'intègrent aisément. Ils ne dépendent que de $(d\log u_{\mathrm{II}}^{\pm}/dr)_{r=ri}$.

4. Le calcul qui précède ne contient aucune hypothèse sur l'ordre de grandeur de l'interaction spin-orbite qui n'est jamais traitée comme une pertubation. Des applications sont en cours pour un certain nombre de métaux.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) SLATER, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 600 et suiv.; SLATER et SAFFREN, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1127 et suiv.

PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — *Photoconductibilité de l'oxyde de calcium.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Louis Cotton**, transmise par M. Jean Cabannes.

Une analyse détaillée des propriétés optiques de l'oxyde de calcium activé par le plomb seul ou par le plomb associé au manganèse ou à l'une des terres rares Sm, Pr, Eu a été publiée antérieurement ([1]). Afin de compléter les résultats obtenus et de vérifier les hypothèses proposées, nous avons étudié la photoconductibilité des produits suivants : CaO pur, CaO (1 % Pb), CaO (0,2 % Mn), CaO(1 % Pb, 0,3 % Mn) et CaO (0,5 % Pb, 0,1 % Sm).

La substance sous forme pulvérulente est disposée en couche mince (épaisseur, 0,4 mm, surface, 415 mm²) entre une plaque et une grille de laiton nickelées, auxquelles est appliquée une tension convenable; l'ensemble se trouve sous vide. Le dispositif de mesure a été décrit dans une Note précédente ([2]).

Les principaux résultats sont les suivants :

1° Les produits étudiés ne sont pas photoconducteurs lorsqu'on les soumet à l'action de la radiation 2 537 Å, qui excite la phosphorescence et fait partie du spectre d'excitation des centres plomb. Pour un flux incident de 1,5 μW, le photocourant est certainement inférieur à 10^{-15} A sous 210 V. L'excitation par la radiation $\lambda = 1850$ Å, crée au contraire une photoconductibilité appréciable aussi bien dans l'échantillon non activé que dans les autres. Le photocourant dépend peu de l'activateur; il est voisin de $5 . 10^{-14}$ A pour une tension de 100 V et un flux de 0,1 μW. Ainsi se trouve confirmée l'attribution au réseau de base de la bande d'absorption de longueur d'onde inférieure à 2 000 Å.

2° Pour les tensions utilisées, comprises entre 0 et 210 V, le photocourant suit approximativement la loi d'Ohm; la courbe $I = f(V)$ est, en effet, une droite passant par l'origine. Le courant d'obscurité est faible et la polarisation peu importante, comme le montre la forme des courbes donnant l'intensité du photocourant sous excitation en fonction du temps.

3° Le photocourant est peu sensible à l'action de l'infrarouge qui produit, au contraire, une très forte exaltation de l'émission de phosphorescence des échantillons de chaux activés par le plomb; cette stimulation optique ne présente ni inertie ni déclin. Lorsqu'on irradie la poudre par l'infrarouge, quelques secondes après la fin de l'excitation, on observe une augmentation progressive et très faible de la conductibilité, qui atteint une valeur maximum au bout d'une vingtaine de secondes, puis diminue lentement. Au moment où le flux stimulateur est supprimé, le courant augmente à nouveau légèrement avant de décroître régulièrement. Ces observations montrent que l'infrarouge agit de façon différente sur l'émission lumineuse et sur la photoconductibilité.

4° Dans le cas de CaO (Pb, Sm), on n'a décelé aucune variation du photocourant en soumettant la substance préalablement excitée à l'action d'un

rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 3650$ Å. Nous rappellerons que dans de telles conditions, la phosphorescence de ce produit est assez fortement stimulée et que cette stimulation se distingue de la précédente par une inertie et par un déclin très nettement visibles.

La comparaison des propriétés électriques ci-dessus et des propriétés optiques décrites antérieurement conduit aux conclusions suivantes :

1° Lorsque la substance est excitée dans les bandes attribuées au plomb, les mécanismes électroniques responsables de la luminescence sont limités aux centres activateurs. Ce résultat confirme l'hypothèse suivant laquelle les pièges intervenant dans la phosphorescence de l'oxyde de calcium activé par le plomb sont directement liés aux centres Pb ([1]) auxquels on doit attribuer de grandes dimensions ([3]).

2° La sensibilisation par le plomb de l'émission du deuxième activateur ne fait pas intervenir de déplacement d'électrons dans le réseau, ni probablement de migration des trous. Il s'agit vraisemblablement d'un transfert d'énergie par résonance, comme l'étude des propriétés optiques le laissait supposer.

3° La stimulation optique par l'infrarouge semble n'intéresser que les électrons fixés dans les pièges liés aux centres plomb. Les faibles variations du photocourant observées sous irradiation infrarouge peuvent s'expliquer par l'existence de deux effets antagonistes : libération d'un petit nombre d'électrons (ou de trous) des états pièges liés au réseau et diminution de la conductibilité par recombinaison des électrons et des trous. Ce dernier phénomène, qui fait intervenir les centres extincteurs du cristal est probablement plus lent que le premier ([4]). Quant au léger accroissement du courant observé après la suppression du flux excitateur, il peut provenir d'une redistribution, sous l'action de l'infrarouge, des porteurs de charge entre les différents pièges du réseau, au profit de ceux dont l'énergie d'activation est faible.

4° Il ne semble pas que la stimulation par l'ultraviolet de l'émission de CaO(Pb, Sm) s'accompagne d'un passage des électrons dans la bande de conductibilité. Le rayonnement stimulateur paraît provoquer une désexcitation sans émission des centres Pb, comme dans le mécanisme décrit par Kallmann ([5]). La recapture des électrons par les pièges peu profonds, qui a été mise en évidence par des expériences de thermoluminescence, deviendrait alors plus probable, et, finalement, l'énergie de recombinaison des trous libérés et des électrons serait transmise aux centres Sm^{+++} émetteurs.

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) Janin, Crozet et Clerc, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 934; Janin et Crozet, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 91 S; Crozet, Figuet et Janin, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 12 S; Crozet, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 46 S; Crozet et Janin, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1031; Crozet, *Thèse*, Lyon, 1954.

([2]) Janin et Cotton, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 580.

(3) Ewles et Lee, *Meeting Electrochem. Soc.*, 1952, p. 53; *J. Electron. Chem. Soc.*, 100, 1953, p. 392.
(4) Rose, *Photoconductivity Conference*, J. Wiley, New-York, 1954, p. 3.
(5) Kallmann, Kramer et Perlmutter, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 391; Kallmann, *Comptes rendus du Colloque C. N. R. S.*, Paris, 1956, p. 179.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Signaux de résonance nucléaire obtenus par polarisation dynamique.* Note (*) de M. **André Landesman**, présentée par M. Francis Perrin.

La résonance nucléaire de ^{19}F et de ^{7}Li a pu être observée, dans un champ magnétique de 72 Oe, grâce à une méthode de polarisation dynamique décrite dans une note antérieure (1).

Dans un échantillon contenant des spins nucléaires I et des spins électroniques S, si l'on sature une fréquence de résonance des spins électroniques, il apparaît une polarisation dynamique $\langle I_z \rangle$ des spins I donnée par (1)

$$\langle I_z \rangle = I_0 - f\rho [\langle S_z \rangle - S_0],$$

où

$\langle I_z \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ sont les polarisations normalisées des spins I et S, égales aux valeurs moyennes des grandeurs I_z et S_z divisées respectivement par $I(I+1)$ et $S(S+1)$;

I_0 et S_0 sont les polarisations normalisées à l'équilibre thermique; f est le coefficient de fuite, $f = 1 - T_1/T_{10}$;

T_{10} est le temps de relaxation correspondant à des mécanismes de relaxation nucléaire autres que le couplage avec les spins électroniques;

ρ est un coefficient sans dimension qui, pour un couplage dipolaire entre les spins et dans l'hypothèse d'un mouvement relatif électron-noyau très rapide (spectre blanc) vaut 1/2.

On a utilisé un appareil permettant de faire des études dans un champ magnétique continu allant jusqu'à 100 Oe, créé par deux bobines en position de Helmholtz. Le spectromètre de résonance nucléaire est constitué d'un générateur H. F. et d'un amplificateur montés en Q-mètre (gain de l'amplificateur : 5 000, bande passante : 1 MHz environ, sortie continue). La courbe de résonance s'observe sur un oscilloscope, par balayage linéaire lent du champ magnétique. L'échantillon a un volume de 0,4 cm³. Le champ H. F. intense, nécessaire pour la saturation des spins électroniques est produit par un émetteur 200 MHz, d'une puissance d'environ 50 W, dans une cavité résonnante, qui a un coefficient de surtension meilleur qu'une boucle accordée.

On a étudié des solutions de nitrosodisulfonate de potassium $NO(SO_3)_2K_2$,

dont les trois raies électroniques présentent une largeur de moins de 1 Oe pour les concentrations utilisées.

Aux champs magnétiques où l'on opère on peut voir, sans polarisation dynamique, le signal des protons de l'eau, ce qui permet de calibrer la quantité I_0. Les raies de la figure 1 obtenues avec les protons d'une solution préalablement désoxygénée avec et sans polarisation dynamique, permettent

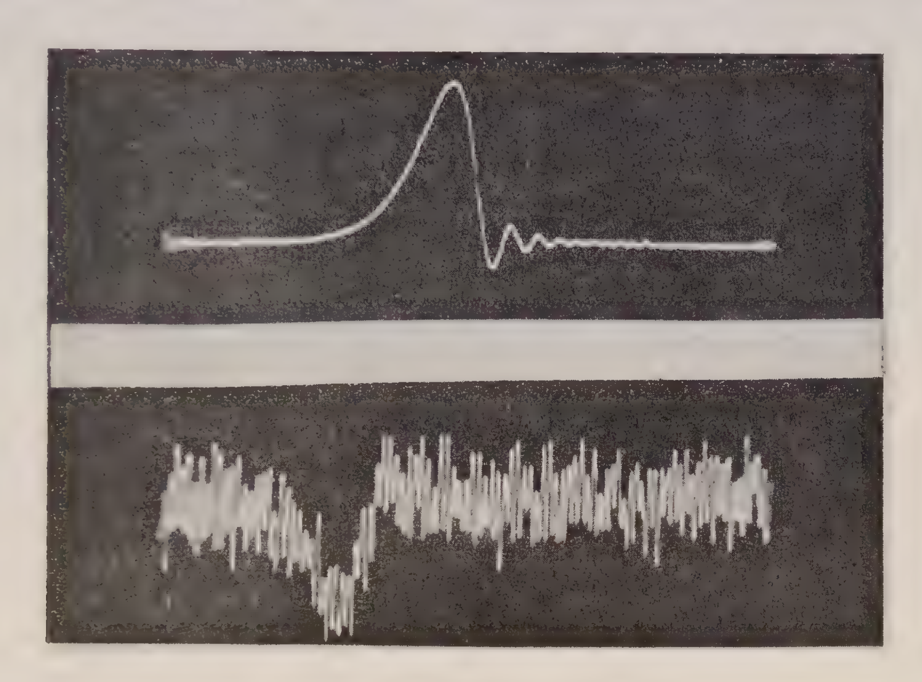


Fig. 1.
Amplitude de balayage : 20 mOe. Vitesse de balayage : 10 mOe/s.
Saturation à 208 MHz, 72 Oe, de la raie électronique qui correspond, à champ bas, à la transition $F = 3/2$, $m_F = 1/2 \leftrightarrow F = 1/2$, $m_F = -1/2$.

En haut : protons avec polarisation dynamique : sensibilité 1/50.
En bas : protons sans polarisation dynamique : sensibilité 1.
On notera le renversement du signal.

de déterminer un rapport $\langle I_z \rangle / I_0$ de l'ordre de -100. Ce rapport est conforme aux prévisions théoriques, ce qui montre que les fuites sont négligeables; il est négatif, le proton et l'électron ayant des moments magnétiques opposés. Il convient de noter, sur le cliché obtenu sans polarisation dynamique, que l'épaisseur de la trace correspond non à du bruit thermique mais à une ondulation parasite à 50 Hz.

On a observé la polarisation dynamique sur d'autres spins nucléaires. Pour que la polarisation soit importante, les spins I doivent avoir, en l'absence des spins électroniques, compte tenu des concentrations de radical libre utilisées, un temps de relaxation supérieur à 1 s. Ceci exclut, pour le fluor, les solutions de fluorures qui, par suite d'échange chimique, ont un temps de relaxation

inférieur à 100 ms [2]; on a donc eu recours à des composés organiques fluorés tels que $C_6H_4(CF_3)_2$ pour lequel on a observé l'effet (*fig.* 2). La largeur des raies observées, de l'ordre de 2 mOe, est due à l'inhomogénéité du champ magnétique; en opérant dans des conditions où la saturation nucléaire est négligeable, on peut par comparaison des signaux obtenus à la même fréquence, avec des spins différents, faire une détermination rapide de I_0, même pour des

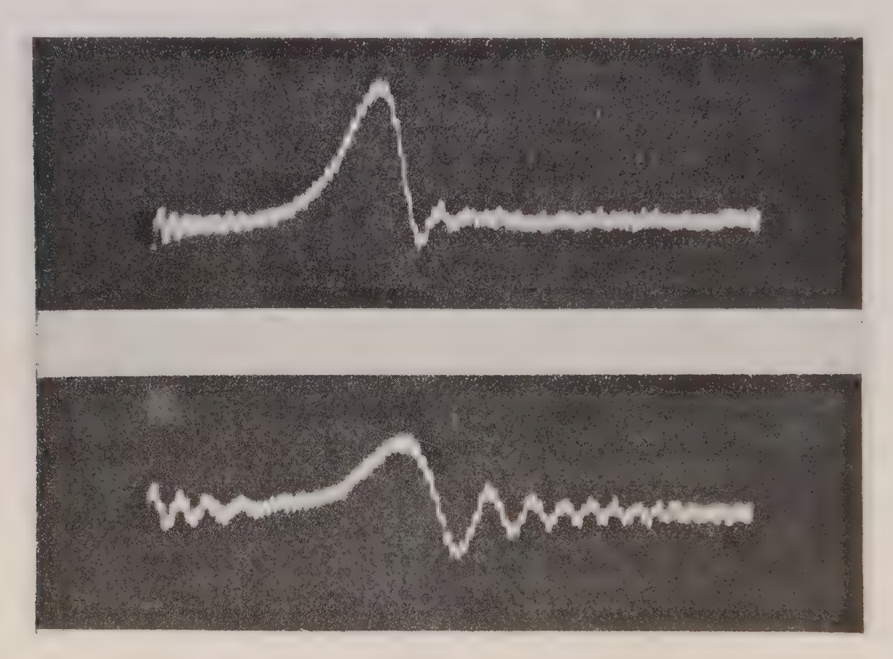


Fig 2. — Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 1.
En haut : ^{19}F avec polarisation dynamique : sensibilité 1/5.
En bas : ^{7}Li avec polarisation dynamique : sensibilité 1/5.

noyaux dont la résonance magnétique est inobservable sans polarisation dynamique. Pour le fluor, dans $C_6H_4(CF_3)_2$ (*fig.* 2), cette méthode a donné un rapport $\langle I_z \rangle / I_0 = -35$, au lieu de -100, ce que nous expliquons par un coefficient de fuite de l'ordre de 0,35.

On a également observé, dans une solution saturée de lithine, la polarisation dynamique de ^{7}Li (*fig.* 2) dont la raie est invisible sans cet effet. Par la méthode ci-dessus on a déterminé ainsi le rapport $\langle I_z \rangle / I_0$, égal à -80, au lieu du rapport -270 théorique. On évalue ainsi le coefficient de fuite à 0,3, qu'on peut attribuer à une relaxation quadrupolaire de ^{7}Li.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) A. Abragam; J. Combrisson et I. Solomon, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 157.

(2) I. Solomon et N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, 261.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation de l'énergie d'activation de dissociation du bioxyde de manganèse.* Note (*) de MM. **Kalésory Traoré** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour interpréter l'énergie d'activation de dissociation du $MnO_2\beta$ en $Mn_2O_3\alpha$ on est amené à déterminer l'énergie réticulaire du αMn_2O_3 par deux méthodes. On interprète ensuite l'énergie d'activation de dissociation à partir des déformations de réseau et de l'énergie de la liaison $Mn=O$.

Dans un travail ultérieur, il a été déterminé ([1]) l'énergie d'activation de la dissociation de $MnO_2\beta$ en $Mn_2O_3\alpha$, cubique, soit 105 kcal/mole. De plus, l'hypothèse que la réaction était d'ordre 1 a été vérifiée.

On peut se représenter le mécanisme interne de cette réaction de la manière suivante :

$$MnO_2 \rightarrow (MnO_2)^* \quad \text{(forme activée)},$$

et

$$(MnO_2)^* \rightarrow \frac{1}{2} Mn_2O_3 + \frac{1}{2} O_2 ;$$

la deuxième phase étant instantanée. Dans cette hypothèse, l'énergie d'activation correspondrait précisément à l'énergie de rupture des liaisons $Mn=O$. Cette énergie de rupture, 125 kcal/mole, même en tenant compte des erreurs d'expérience, est nettement supérieure à l'énergie d'activation. Tout se passerait comme si, au cours de la réaction, il y avait apport d'énergie supplémentaire (ici de 15 kcal/mole), qui, ajoutée à l'énergie d'activation, rendrait possible la rupture des liaisons. On peut penser que ce gain d'énergie serait en rapport avec les énergies réticulaires des composés formés. Ceci nous a conduits à déterminer l'énergie réticulaire de $MnO_2\beta$ quadratique et $Mn_2O_3\alpha$ cubique. Deux méthodes ont été utilisées : la première, par le cycle de Born-Haber, donne pour $MnO_2\beta$, 3 670 kcal/mole et pour $Mn_2O_3\alpha$, 4 615 kcal/mole. La seconde, par la formule de Kapustinskii ([2]) donne pour $MnO_2\beta$, 3 100 kcal/mole et pour $Mn_2O_3\alpha$, 4 030 kcal/mole. Ces dernières valeurs nous semblent plus valables, car celle relative à MnO_2 correspond à la valeur admise généralement. Pour Mn_2O_3, nous n'avons trouvé aucune détermination dans la littérature et nous avons adopté la valeur calculée par la seconde méthode. Dans tous les cas cependant la différence entre les énergies réticulaires des deux oxydes est de l'ordre de 900 kcal. Cette différence ne peut donc permettre d'interpréter l'écart de 15 kcal existant entre l'énergie d'activation et l'énergie de rupture ou la liaison $Mn=O$.

En fait, la détermination expérimentale repose sur la relation d'Arrhenius. Or, cette relation suppose que les molécules du réactant sont indépendantes les unes des autres, ce qui n'est certainement pas le cas pour les réactions en phase solide d'une manière générale.

On peut aisément concevoir qu'il se produise au cours de la réaction des déformations (3) en certains points du solide. Ces déformations ont pour résultat, du point de vue énergétique, de créer un surplus d'énergie U_Δ, soit au point même de la déformation, soit en un autre point. Dès lors, l'énergie nécessaire que doit avoir l'atome ou la molécule pour participer à l'acte réactionnel, se trouvera diminuée d'une valeur U_Δ. Ce qu'on atteint par l'expérience sera l'énergie $U_a = (U_a)_0 - U_\Delta$; $(U_a)_0$ représentant l'énergie d'activation sans déformation. On s'explique ainsi que la valeur expérimentale trouvée soit inférieure à la valeur « théorique » calculée qui serait de 125 kcal/mole. L'écart $U_\Delta = 15$ kcal représente donc pour nous l'énergie de déformation du réseau de βMnO_2 lors de la réaction.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) J. P. Brenet, J. P. Gabano et L. Seigneurin, *Congrès de l'I. U. P. A. C.*, Paris, 1957 (sous presse).

(2) A. F. Kapustinski, *Quart. Rev. London*, **10**, 1956, p. 283-294.

(3) V. I. Arkharov, *Ak. Nauk. S. S. S. R., Uralski filial.*, n° **16**, 1955.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de l'oxydation superficielle des cristaux de carbure de silicium.* Note (*) de MM. **Pierre Michel** et **Richard Riwan**, présentée par M. René Perrin.

L'étude par diffraction électronique des faces (0001) de cristaux de carbure de silicium avait montré l'existence d'une couche amorphe attribuée, soit à des gaz adsorbés [Germer (1)], soit à de la silice [Finch et Willman (2)].

En chauffant la poudre de Si C à 1 300° dans l'air, Heine (3) a obtenu des diagrammes de diffraction électronique présentant quelques raies de cristobalite.

Nous avons étudié dans cette Note l'oxydation superficielle de la face (0001) des cristaux de carbure de silicium chauffés à l'air à 1150°.

Pour obtenir des diagrammes nets de diffraction d'électrons par réflexion sur une face cristalline, il est nécessaire que cette surface présente une rugosité convenable. Les faces planes ne donnent en général que des réflexions élargies et plus ou moins diffuses. Aussi a-t-on intérêt à préparer tout d'abord la face cristalline de façon à lui conférer un état convenable. Pour cela on attaque la face cristalline naturelle par un mélange fondu de CO_3Na_2 et de NO_3Na. Cette attaque dure 15 mn. On suit ses progrès en examinant la face par diffraction électronique, on la recommence jusqu'à ce que les taches de diffraction soient suffisamment fines. Cet examen se fait en dirigeant les électrons incidents suivant $[10\bar{1}0]$, le diagramme obtenu dans ces conditions présentant des rangées de taches qui ne sont résolues que pour des surfaces de bonne rugosité.

Les clichés obtenus dans ces conditions permettent l'étude du cristal de Si C, en particulier la détermination du polytype auquel il appartient.

Le cristal convenablement décapé est chauffé à l'air dans un four électrique à la température de 1150°. Une couche d'oxyde se forme qui, après environ 3 h, présente une teinte d'interférence bleue.

Le cristal ainsi traité est examiné par diffraction d'électrons et l'on constate que la face (0001) donne un diagramme d'électrons diffusés sans réflexions, ni raies nettes.

Après une légère attaque à l'acide fluorhydrique, on obtient un diagramme de poudre avec de nombreuses raies qu'on identifie aisément avec celles de la cristobalite α.

Tableau des raies.

Rayons X. — Cristobalite α ([4]), ([5]), ([6]).		Observé par diffraction électronique.		
d_{pqr}.	Intensité.	d_{pqr}.	Indice.	Intensité.
4,05	10	4,06	111	m
3,15	4	3,16	201	m
2,85	5	2,86	112	F
2,48	9	2,48	220	TF
2,35	1	–	–	
2,08	1	–	–	
2,025	2	2,0	222	m
1,933	3	1,93	203	m
1,837	3	–	–	
1,747	1	–	–	
1,695	2	1,695	223	f
1,612	4	1,61	331	m
1,574	1	–	–	
1,527	2	–	–	
1,499	2	1,495	332	m
1,43	3	1,42	422	m
1,397	1	1,35	{ 333, 511 }	f
1,365	1	–	–	
1,338	1	–	–	
1,30	1	1,298	{ 423, 205 }	m
1,278	1	–	–	
1,229	1	1,22	530	f
1,205	1	–	–	
1,18	2	1,165	600	m
1,115	3	1,10	602	f

La cristobalite est quadratique : $c = 6{,}92$, $a = 7{,}02$.

Si l'on poursuit l'attaque, les taches du substratum apparaissent à leur tour. Lorsque la couche est suffisamment mince, on observe un élargissement des raies de diffraction.

Dans les conditions où nous avons opéré, l'oxydation conduit à une pellicule mince de cristobalite non orientée par rapport au cristal.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) GERMER, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 163.

(2) FINCH et WILLMAN, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 337-339.

(3) HEINE, *Helv. Phys. Acta*, 13, 1940, p. 489-497.

(4) MARK, *Z. Phys.*, 25, 1924, p. 317.

(5) BARTH, *Amer. J. Sc.*, 23, 1932, p. 350-357.

(6) BARTH, *Amer. J. Sc.*, 24, 1933, p. 97-110.

MÉTALLURGIE. — *Influence des conditions de trempe sur la pré-précipitation dans l'alliage* Al-Zn *à* 10 % *de* Zn. Note de M. **René Graf**, présentée par M. Maurice Roy.

Lorsque l'alliage est trempé à partir de différentes températures, la vitesse de durcissement est maximum vers 460°. Cela correspond à une dimension maximum des zones de pré-précipitation. L'existence de lacunes retenues par trempe permet d'interpréter ces résultats.

Au cours d'une étude sur les alliages ternaires Al-Zn-Mg [1], [2], l'alliage binaire Al-Zn à 10 % de Zn a souvent été pris comme terme de comparaison. L'évolution structurale de cet alliage par vieillissement après trempe est connue, mais elle présente quelques aspects particuliers qui ont retenu notre attention.

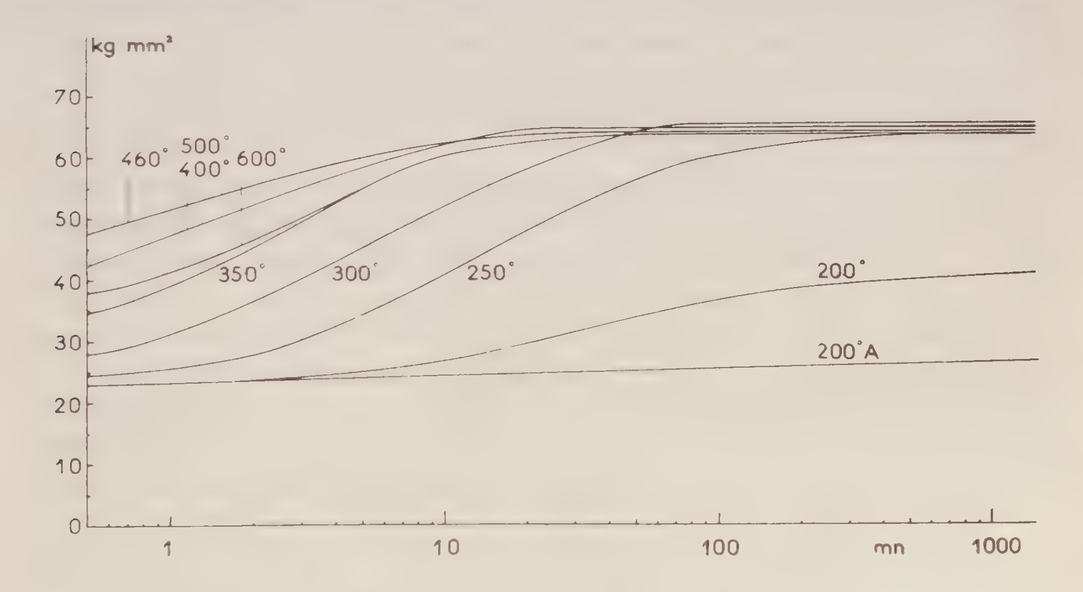
D'après le diagramme d'équilibre du système Al-Zn [3], l'alliage à 10 % de Zn est en solution solide de 180 à 615°. Il est donc possible de le tremper à partir de températures très différentes, et d'étudier ainsi l'influence des conditions de trempe.

On observe d'abord que l'évolution de la dureté à la température ordinaire varie notablement avec la *température de trempe* (voir *fig.*). Le tableau ci-dessous donne la dureté Brinell mesurée environ 30 s après la trempe, ainsi que le temps nécessaire pour que la dureté atteigne 60 kg/mm². Ces valeurs caractérisent assez bien la vitesse de durcissement : elle passe par un maximum au voisinage de 460°. Afin d'assurer une mise en solution rapide à toutes les températures, les échantillons ne contiennent initialement que des zones de pré-précipitation, développées après un traitement préliminaire à 400°. La trempe est toujours réalisée de la même façon, dans de l'eau à 25°, après un maintien en température de 1 h. Les conditions de refroidissement jouent un rôle important : en trempant

à l'huile une éprouvette chauffée à 350°, la dureté après 30 s n'est que de 23,3 kg/mm². Le vieillissement naturel est effectué dans un thermostat réglé à 25°.

Température de trempe (°C)......	200	250	300	350	400	460	500	600
Dureté après 30s (kg/mm²)....	22,9	24,4	28,3	34,1	43,4	48,6	41,5	36,2
Temps pour atteindre 60 kg/mm².......	> 600 h	84 mn	25 mn	9,4 mn	6,6 mn	5 mn	6,6 mn	9,4 mn
Diamètre des zones (Å).......	42	64	87	105	94	90	86	78

Le durcissement est relativement lent pour les températures de trempe inférieures à 300° : dans le cas de 200° par exemple, la dureté après 600 h ne dépasse pas 45 kg/mm². Mais à partir de 250°, on voit qu'en moins de 24 h la dureté atteint des valeurs maxima comparables, voisines de 65 kg/mm². Pour les températures de trempe supérieures à 300° le durcissement est très rapide, et la dureté immédiatement après trempe ne peut être déterminée que par extrapolation ([4]). A 460°, lorsque la vitesse de durcissement est maximum, on obtient ainsi 27 kg/mm², valeur peu différente de celles qu'on mesure entre 200 et 300° (23 à 25 kg/mm²). La dureté après trempe est donc sensiblement la même pour toutes les températures.



On sait que le durcissement naturel est provoqué par des zones de pré-précipitation riches en Zn, décelables par la diffusion centrale des rayons X ([5]). Le tableau ci-dessus met en évidence une variation systématique du diamètre moyen des zones en fonction de la température de

trempe, sur des échantillons vieillis pendant environ un mois à la température ordinaire. Cette variation suit celle de la vitesse de durcissement, avec toutefois un décalage dû vraisemblablement à la plus faible épaisseur des échantillons : la dimension des zones est maximum entre 350 et 460°.

Divers travaux ont mis en relief l'hypothèse du rôle des lacunes dans la pré-précipitation ([6]) : conservées par la trempe, elles disparaissent progressivement en facilitant la diffusion des atomes dissous vers les zones. Or, dans une solution solide en équilibre, la concentration en lacunes croît avec la température. Cela permet de comprendre l'augmentation de la vitesse de durcissement avec la température de trempe. Le fait que la taille des zones augmente est également l'indice d'une plus grande mobilité des atomes dissous, et ce parallélisme confirme la corrélation étroite entre les zones et le durcissement. Nos courbes montrent qu'à partir de 350° le durcissement est pratiquement terminé dès 1 h. Ce temps est du même ordre que celui nécessaire à l'évaporation des lacunes dans l'aluminium pur ([7]). De plus, en supposant que la trempe soit suffisamment rapide pour retenir toutes les lacunes, nos résultats permettent de calculer l'énergie de formation des lacunes. Entre 250 et 350° on trouve 14 à 15 kcal/mole, valeur peu différente de celle (17 kcal/mole) obtenue pour l'aluminium pur ([8]). Il est probable que lorsque la température de trempe s'élève, une fraction de plus en plus importante des lacunes disparaît au cours de la trempe, ce qui justifie la différence observée. La chute de la vitesse de durcissement pour les températures supérieures à 460° peut s'expliquer de la même façon : la trempe est alors moins énergique, car il se produit des effets de caléfaction au contact de l'éprouvette, et la quantité de lacunes conservées diminue.

Pour la température de 200°, on constate en outre que la *durée du chauffage avant trempe* peut modifier la vitesse de durcissement. La courbe A tracée sur la figure correspond par exemple à un maintien de 15 s à 200°. L'évolution de l'alliage est alors extrêmement ralentie : après 600 h la dureté n'est que de 28 kg/mm^2, et il faut environ un an pour atteindre 45 kg/mm^2. L'interprétation de ce phénomène n'est pas sans présenter quelques difficultés. Il est cependant possible d'éliminer certains facteurs. D'une part, on vérifie que l'alliage trempé après 15 s à 200° ne donne plus l'anneau de diffusion centrale caractéristique des zones. Ces dernières sont donc entièrement redissoutes; d'ailleurs si elles ne l'étaient pas il resterait des embryons de zones, ce qui aurait au contraire pour effet d'accélérer le durcissement. D'autre part, il est probable qu'à 200° les lacunes se forment en un temps très court, de sorte que les conditions de croissance des zones sont pratiquement indépendantes de la durée du chauffage avant trempe. Mais le développement des zones est également gouverné par l'existence de germes, vraisemblablement constitués par les

fluctuations de concentration de la solution solide avant trempe ([9]). Ces fluctuations deviennent plus importantes lorsqu'on approche de la limite de solubilité, et on peut faire l'hypothèse qu'à 200° elles ne s'établissent qu'avec un délai notable et en certains sites préférentiels.

([1]) R. Graf, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1311 et 2834.
([2]) R. Graf, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 337.
([3]) E. Gebhardt, *Z. Metallkde*, 40, 1949, p. 463.
([4]) J. Hérenguel et G. Chaudron, *Rev. Métall.*, 41, 1944, p. 33.
([5]) A. Guinier, *Mesures*, 11, 1946, p. 382.
([6]) F. Seitz, *L'état solide*, Stoops, Bruxelles, 1952, p. 401 et discussion.
([7]) G. Panseri, F. Gatto et T. Federighi, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 50.
([8]) F. J. Bradshaw et S. Pearson, *Phil. Mag.*, 2, 1957, p. 570.
([9]) C. B. Walker, J. Blin et A. Guinier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 254.

RADIOCHIMIE. — *Dosage de solutions aqueuses d'eau oxygénée par le permanganate de potassium et application à la radiochimie des rayons X.* Note (*) de MM. **Habibollah Izadian** et **Pierre Mergault**, présentée par M. Eugène Darmois.

La méthode classique de dosage de H_2O_2 par MnO_4K est étendue à des solutions contenant 10^{-4} g H_2O_2 par litres, soit 10^{-7} g ou 0,1 γ H_2O_2 par centimètre cube, pour des prises d'essai de 0,5 à 1 cm³ de solution. Ceci permet d'étudier la formation de H_2O_2 à partir d'eau pure (bidistillée) à l'air sous l'action des rayons X, et de montrer que le rendement en H_2O_2 est indépendant de la nature du récipient.

Les méthodes de dosage de l'eau oxygénée en solution aqueuse sont assez nombreuses et on les trouve passées en revue dans un article ([1]) cité dans un livre classique ([2]). Bien que dans cet article, les auteurs donnent leur préférence au dosage par le permanganate de potassium, les méthodes de dosage de Bonet-Maury et Lefort ([3]) puis de Favage ([4]) sont basées sur l'emploi du sulfate de titane.

Ainsi Favage peut détecter 0,1 μg H_2O_2 par millilitre, soit 10^{-4} g H_2O_2 par litre, pour une prise d'essai de 1 ml, soit 1 cm³. Il est évident que dans les dosages de radiochimie, comptent à la fois, la concentration de la solution essayée, et le volume de la prise d'essai. Notre méthode nécessite une prise d'essai de 0,5 à 1 cm³ de solution de H_2O_2, cette solution ayant une concentration d'au moins 10^{-4} g H_2O_2 par litre. On opère donc sur des solutions ayant des concentrations du même ordre que celles sur lesquelles opère Favage.

Le dosage s'effectue dans des tubes à essais en verre mince de 20 ml de contenance et de 14 mm de diamètre. On opère dans une pièce à demi obscure, où la source de lumière est une surface de 20×5 cm environ prise sur la plaque en matière plastique translucide blanche d'un négatoscope Kodak. On prend alors deux tubes à essais, l'un contenant 1 ml d'eau bidistillée fraîche-

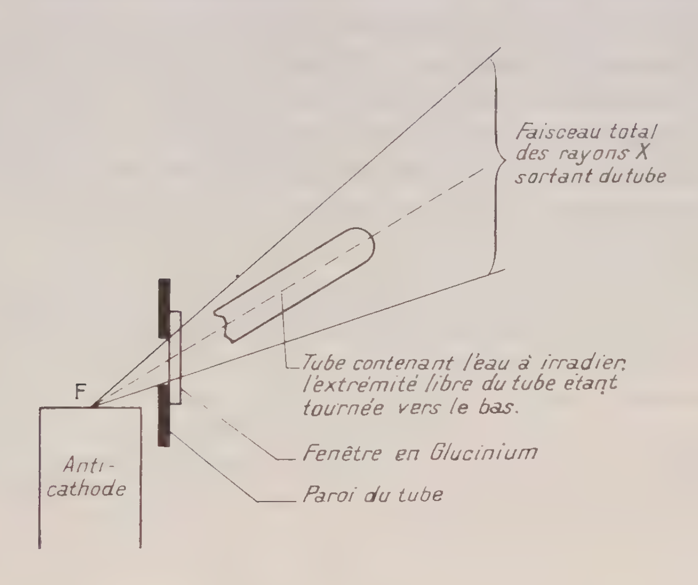
ment préparée, l'autre contenant 1 ml de la solution de H_2O_2 étudiée. On ajoute dans chaque tube, une goutte de SO_4H_2 pur « R. P. Prolabo », et l'on refroidit aussitôt en faisant couler de l'eau froide sur les tubes. On ajoute ensuite dans chaque tube environ 1/3 de millilitre d'une solution de permanganate de potassium de normalité 5.10^{-4} N. En tenant les deux tubes verticalement dans la même main, on les agite alors en les lançant vigoureusement vers l'avant : l'agitation de cette façon est très énergique, et l'expérience montre qu'au bout de 20 s environ, la réaction $H_2O_2 - MnO_4K$ est complète. On observe alors les deux tubes par transparence devant la source de lumière décrite ci-dessus, et l'on constate qu'il y a une différence de coloration entre les deux tubes, si la solution contient au moins 10^{-4} g H_2O_2 par litre. Pour ajouter la solution 5.10^{-4} N de MnO_4K, on se sert d'une microburette de 2 ml, dont on a mesuré le volume des gouttes pour un écoulement lent.

Quand on a constaté une différence de teinte entre les deux tubes, on rajoute alors du MnO_4K 5.10^{-4} N goutte à goutte, et en ajoutant aussi dans le tube témoin un nombre égal de gouttes d'eau bidistillée à chaque fois. On agite entre chaque goutte ajoutée comme il a déjà été dit, et en observant chaque fois si la différence de teinte subsiste entre les deux tubes. On va ainsi jusqu'à l'égalisation des teintes dans les deux tubes. Dans ces conditions, le dosage peut être effectué avec une erreur absolue de 0,0133 ml de solution de MnO_4K 5.10^{-4} N, c'est-à-dire que l'erreur absolue sur la concentration en H_2O_2 est de 1.10^{-4} g H_2O_2 par litre. Cela correspond à une erreur en plus ou en moins de 50 % environ, pour une solution contenant 10^{-4} g H_2O_2 par litre, et pour une prise d'essai de 1 ml.

Les solutions étalons d'eau oxygénée ont été préparées à partir d'« eau oxygénée 110 vol « électro » pour analyses » « Prolabo ». Cette solution préalablement dosée au moyen de MnO_4K 10^{-1} N comme habituellement, est ensuite étendue avec de l'eau bidistillée fraîchement préparée. Dans ces conditions, les courbes de dosage sont des droites.

Nous avons appliqué cette méthode de dosage à la détermination de la quantité d'eau oxygénée formée dans de l'eau bidistillée à l'air libre par irradiation aux rayons X, phénomène classique et déjà bien étudié [*voir* par exemple, ([5]) et ([6])]. Nous avons opéré avec un tube à rayons X à lentilles électrostatiques démontable, construit par Enraf (Hollande) suivant un brevet C. N. R. S. Mihaïlovitch-Rimsky, donnant un faisceau à environ 10° sur l'horizontale, à partir d'un foyer F, situé sur la face plane horizontale de l'anticathode. Le rayonnement est donné par une anticathode de cuivre, sous 40 kV, sans filtrage. On dispose dans ce faisceau un tube ouvert à une extrémité, fermé à l'autre, rempli d'eau bidistillée fraîchement préparée. La fenêtre en glucinium du tube à rayons X est le seul obstacle avec une couche d'air d'environ 1 cm, entre le foyer F et la surface de l'eau dans le tube : l'eau se maintient dans le tube par capillarité (*fig.* 1).

Nous montrerons seulement aujourd'hui par un exemple simple, l'influence de la nature de la paroi du récipient contenant l'eau irradiée sur la quantité d'eau oxygénée formée. Nous avons pris pour cela un tube de platine de 0,85 ml de contenance, de 8 mm de diamètre intérieur et d'environ 2 cm de long. Nous avons pris d'autre part, un tube en verre pyrex, et un tube dit « de quartz » (silice pure fondue des Établissements Quartex), chacun de ces tubes étant de mêmes dimensions intérieures et même contenance que le tube de platine qui a été décrit.



Pour rendre les expériences pour chaque tube aussi rigoureusement iden-identiques que possible, nous avons pris une série de précautions que nous décrivons :

1. L'installation de rayons X étant prévue pour des travaux de cristallographie et non d'irradiation, nous nous sommes servis d'un banc de réglage des Établissements Beaudouin, comportant un support en V renversé sur lequel peuvent coulisser habituellement, les embases des chambres pour radiocristallographie. Il a suffi de prendre un support en V s'adaptant sur ce banc de réglage, un tube contenant l'eau à irradier pouvant se fixer sur ce support de telle façon que son axe soit suivant une direction de rayon (*fig.* 1).

2. Les tubes de verre et de quartz sont obtenus en coupant au couteau à verre des tubes plus longs. Il convient aussi que les tubes soient très propres, et à cet effet nous les avons lavés à l'acide sulfurique pur. L'eau à irradier est de l'eau bidistillée fraîchement préparée.

3. Pour éviter qu'un défaut de centrage du tube dans le faisceau de rayons *X* (influence évidente puisque ces rayons traversent facilement le pyrex, alors qu'ils sont absorbés par le platine) le tube laboratoire est placé dans un tube en duralumin ou en laiton qui se fixe sur le support en V dont il a été question

ci-dessus, de telle façon que les axes des tubes contenant l'eau coincident quand on passe du tube de platine au tube de pyrex, malgré la différence de leurs diamètres extérieurs.

En s'attachant alors à maintenir voltage et débit du tube à rayons X constants, les expériences sont reproductibles. En faisant varier les temps d'irradiation de 1 h à 3 h, on constate qu'on se trouve dans la région où la formation d'eau oxygénée est proportionnelle aux temps d'irradiations, aux erreurs d'expérience près. On constate alors que les rendements en H_2O_2 ne sont pas influencés par les colorations prises par le verre ou le quartz et signalées par Choong Shin-Piaw (7). Il résulte aussi de ces observations que la présence d'eau dans les tubes de verre ou de quartz n'empêche pas leur coloration en jaune puis brun clair pour le verre pyrex, en violet gris pour le quartz. Les rendements en H_2O_2 sont les mêmes pour les récipients en quartz, en pyrex et en platine.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) J. S. Reichert, Mc Neight et Rudel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 1939, p. 194.

(2) G. Charlot et D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 2e édit., Masson et Cie, Paris, 1949, p. 56.

(3) Bonet-Maury et Lefort, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1363.

(4) Favage, *Analyst. G. B.*, 76, n° 901, 1951, p. 224-226.

(5) M. Haïssinsky, *La chimie nucléaire et ses applications*, Masson et Cie, Paris, 1957.

(6) *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 1re série (1955) et 2e série (1956). Collection dirigée par M. Haïssinsky, Masson et Cie, Paris, 1957.

(7) Choong Shin-Piaw, *J. Phys. Rad.*, 8e série, t. 2, n° 1, 1941, p. 41 à 45.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage de l'aluminium dans le calcium.*

Note (*) de Mlles **Hélène Ostertag** et **Yvette Cappelliez**, présentée par M. Louis Hackspill.

Un dosage très sensible de l'aluminium dans le calcium métallique est possible par néphélométrie du cupferronate d'aluminium. Dans certaines conditions, la loi de Beer est suivie avec une bonne reproductibilité, ce qui permet de doser à ± 2 p. p. m. près. de 5 à 200 p. p. m. d'aluminium dans le calcium.

Les dosages colorimétriques usuels de l'aluminium sont difficiles à mettre en œuvre dans la recherche de cet élément dans le calcium métallique. Une grande quantité de ce métal masque en effet les réactions colorées, le plus souvent par précipitation de chaux. La seule méthode permettant d'opérer en milieu suffisamment acide a été signalée en 1927 par Martin (1) et reprise par quelques auteurs (2), (3), (4), (5), (6) : elle consiste à mesurer à l'aide d'un colorimètre de Dubosc le trouble colloïdal fourni par le cupferron (sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine) en présence de petites quantités de sel d'aluminium.

Les premiers essais ayant montré une influence nette des ions Ca^{2+}, il était nécessaire de reprendre ces travaux avec un spectrophotomètre plus précis en opérant en présence de fortes concentrations en sel de calcium. Nous avons donc cherché dans quelles conditions pouvait être obtenu un colloïde stable, susceptible de se former rapidement et donnant une réaction sensible des ions Al^{3+}. Quatre paramètres sont décisifs dans l'évolution du colloïde, ainsi que l'ont montré des études cinétiques systématiques : ce sont les concentrations en réactif, en acide chlorhydrique, en ions Ca^{2+} et Al^{3+}. Nous avons fait varier largement ces facteurs autour des concentrations les plus favorables choisies pour le mode opératoire définitif.

1. *Réactif.* — Le cupferron dont nous disposions se présentait en paillettes blanches complètement solubles dans l'eau distillée bouillie en donnant une solution limpide et incolore. Dans ces conditions, les solutions à 1 % maintenues à l'obscurité se conservent sans altération ni coloration parasite pendant plus de 10 jours. La suspension colloïdale de cupferronate d'aluminium présente une large bande d'absorption de la lumière vers 4 000 Å ; le spectrophotomètre Jean et Constant employé pour les mesures nous a fait choisir la radiation correspondant à 4 500 Å, mais la sensibilité du dosage peut être améliorée dans l'ultraviolet sans qu'il soit nécessaire de disposer d'un monochromateur. L'âge du réactif n'influe pas notablement sur la sensibilité après 24 h, mais le trouble se développe un peu plus lentement : les essais décrits se rapportent à un réactif préparé depuis 2 à 3 jours. La figure 1 montre qu'il est inutile d'ajouter un excès de cupferron

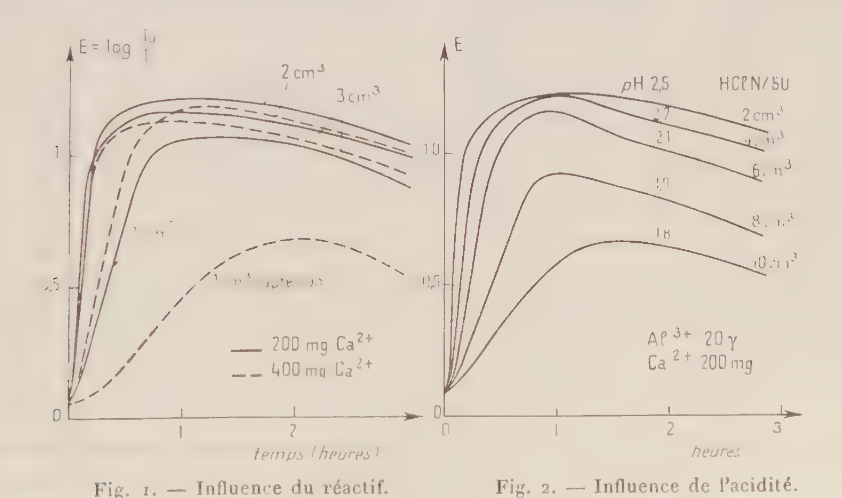


Fig. 1. — Influence du réactif. Fig. 2. — Influence de l'acidité.

qui n'augmente pas la sensibilité pour une concentration du réactif supérieure à 10 % dans les essais soit 2 cm³ pour un volume total de 20 cm³ contenant 50 γ d'aluminium (courbes en traits pleins).

2. Une acidité trop forte compromet la sensibilité et surtout la stabilité des mesures lorsque le pH descend en deçà de 2. La figure 2 montre de plus que le développement du colloïde se trouve notablement ralenti; tous les essais ultérieurs ont donc été faits vers pH 2,5 en présence d'acide chlorhydrique dilué.

3. Les sels de calcium ne donnent aucune réaction avec le cupferron, même à des concentrations considérables (10 g/l de Ca^{2+}). Mais ils ralentissent la formation du trouble pour les trop faibles concentrations en réactif. La figure 1 (courbes en pointillé) permet la comparaison de deux séries de mesures en présence de 200 et 400 mg de Ca^{2+}. Dans la pratique, il faut donc opérer, par addition judicieuse de sel de calcium pur, de façon que sa concentration soit identique dans tous les essais.

4. L'aluminium enfin rend le colloïde de moins en moins stable lorsque sa concentration s'accroît; on passe ainsi des mesures néphélométriques où l'on cherche à éviter la floculation, au dosage gravimétrique bien connu pour lequel la précipitation doit être complète le plus vite possible.

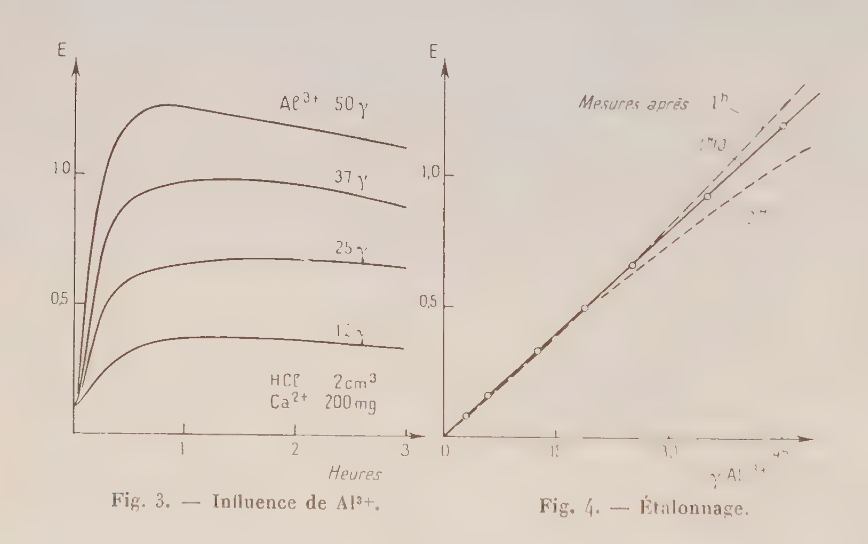


Fig. 3. — Influence de Al^{3+}.

Fig. 4. — Étalonnage.

Dans notre étude, il ne faut pas dépasser des concentrations supérieures à 2,5 mg/l d'ion Al^{3+} sans risquer de commettre des erreurs importantes si les mesures ne sont pas faites en temps voulu. C'est ce qui nous a conduit à examiner le rôle stabilisant de la gélatine qui intervient ici comme colloïde protecteur efficace. Il est indispensable de l'ajouter aux essais après un temps exactement défini pour que l'évolution des divers échantillons soit fixée lorsque la courbe d'étalonnage suit la loi de Beer : cette courbe évolue en effet (*fig.* 4) conformément à ce qui ressort de la figure 3, à savoir que le colloïde tend à se développer, mais aussi à précipiter d'autant plus vite qu'il est plus riche en sel d'aluminium. Les courbes

de la figure 4 montrent qu'il faut ajouter, dans notre cas, la gélatine 70 mn après l'addition du cupferron.

Mode opératoire proposé. — Dissoudre 1,2 à 1,4 g de calcium à analyser avec 60-70 cm^3 d'eau dans un bécher de 400 cm^3 recouvert d'un verre de montre. Neutraliser le lait de chaux formé par la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique 2 N à la température du bain-marie. Ajuster à 100 cm^3 et prélever à la burette une prise contenant 400 mg de Ca^{2+} à laquelle on ajoutera 4 cm^3 d'acide H Cl N/50 et 5 cm^3 de cupferron avant d'ajuster à 50 cm^3. Agiter et laisser 70 mn à l'obscurité. Ajouter alors 2 cm^3 de gélatine (solution à 0,1 % préparée la veille) et mesurer l'extinction en lumière violette, vers 0,4 μ. Dans ces conditions, la loi de Beer est suivie et 50 γ d'aluminium donnent une extinction d'environ 0,5 avec une cuve de 2 cm d'épaisseur. On peut ainsi doser de 5 à 200 p. p. m. d'aluminium dans le calcium, avec une précision de ± 2 p. p. m.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) F. Martin, *Thèse*, Bruxelles, 1926.

(2) de Broukère et Belcke, *Bull. Soc. Chim. belge*, 36, 1927, p. 288.

(3) Pinkus et Martin, *J. Chim. Phys.*, 24, 1927, p. 156.

(4) Meunier, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1250.

(5) Grant, *J. metal. Ind.*, London, 46, 1935, p. 457.

(6) Schams, *Mikrochemie*, 25, 1938, p. 16.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des acétates de calcium.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et Mlle **Jacqueline Perrier**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système $CaO-(CH_3CO)_2O-H_2O$ a été constitué à 25°, en vase clos, par mélange en proportions variables d'eau, de chaux vive, d'acétate neutre de calcium semi-hydraté, d'acide acétique et d'anhydride acétique. Les sels neutres et acides qui se forment sont instables à l'air. L'établissement des équilibres a été suivi en fonction du temps, en première approximation, par examen immédiat aux rayons X des phases solides pressées entre des feuilles de papier filtre, et au bout de durées variant d'un mois à un an par étude de la composition chimique des phases solides et liquides, établie par la méthode des restes.

La chaux, l'anhydride acétique, l'acide acétique libres ont été dosés volumétriquement, à l'aide de solutions titrées d'acide chlorhydrique et de soude, en présence de phtaléine du phénol, le calcium total gravimétriquement par précipitation par l'oxalate d'ammonium et calcination. L'eau a été dosée par différence.

Les résultats analytiques, portés sur un diagramme triangulaire, ont permis de tracer les droites représentées figure 1. Elles concourent en

des points A, B, C, D, E, dont les coordonnées répondent aux formules suivantes :

A : $Ca(OH)_2$; B : $(CH_3COO)_2Ca$, H_2O; C : $(CH_3COO)_2Ca$, CH_3COOH, H_2O; D : $(CH_3COO)_2Ca$, CH_3COOH; E : 3 $(CH_3COO)_2Ca$, 2 CH_3COOH.

Les sels B et C peuvent être formés à partir de solutions d'acide acétique et d'eau, aussi bien par addition d'acétate neutre que de chaux; nous retrouvons dans le premier cas les conditions dans lesquelles se sont placés Leonard J. Dunn et James C. Philip ([1]), et par suite, les mêmes formules

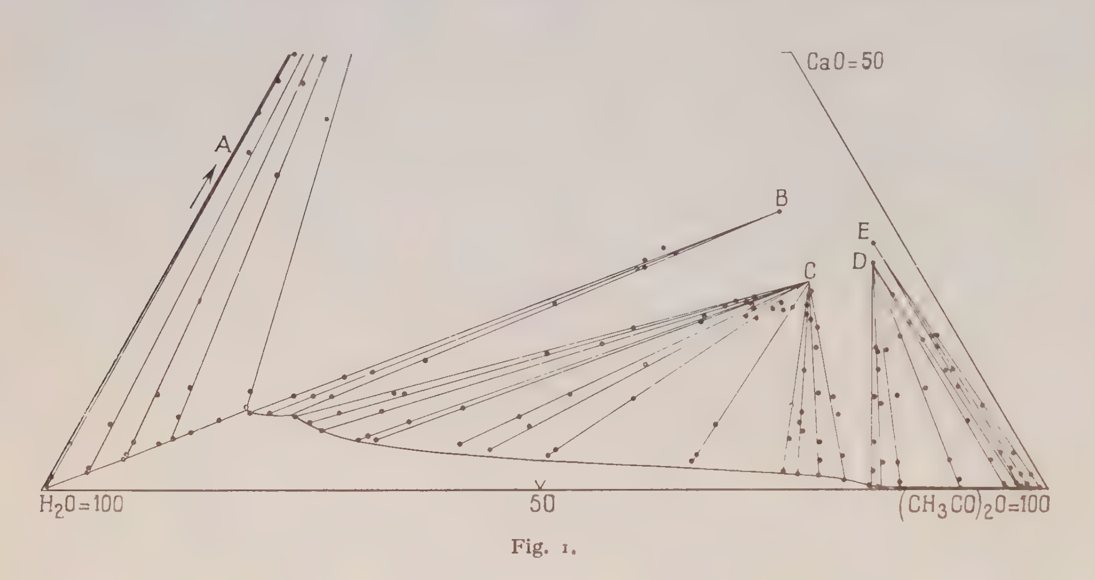


Fig. 1.

et, au changement de coordonnées près, les mêmes zones de formation que celles données par ces auteurs. En introduisant l'anhydride acétique comme constituant, nous avons pu mettre en évidence la zone de formation du sel D qu'ils avaient prévu et dont la formule avait été donnée d'abord par Colson ([2]) et plus récemment par M. Gerbaut ([3]).

En outre, nous avons établi l'existence du sel 3$(CH_3COO)_2Ca$, 2CH_3COOH et sa zone de formation. Mais cette dernière est si étroite qu'en fait la composition de cet acétate a été déterminée au cours d'essais ultérieurs, en diluant les solutions avec de l'acétate de butyle, ce qui développe l'éventail des droites représentatives de la composition des mélanges de solutions et de solides, tracées en prenant comme variables $(CH_3CO)_2O$ et CaO ([4]).

La dilution par l'acétate de butyle ralentit la réaction et permet de déterminer la formule du sel intermédiaire F qui se transforme en sel acide au bout d'une durée variant de quelques heures à quelques mois suivant la concentration en acide.

Les droites représentées figures 2 et 3 ont permis d'établir respecti-

vement les compositions des sels E et F : CaO, 28,1 et 35,5 %; $(CH_3CO)_2O$, 68,7 et 61,0 %; H_2O, 3,0 et 5,4 %, et d'écrire leurs formules : $3(CH_3COO)_2Ca$, $2CH_3COOH$ et $(CH_3COO)_2Ca$, 0,5 H_2O.

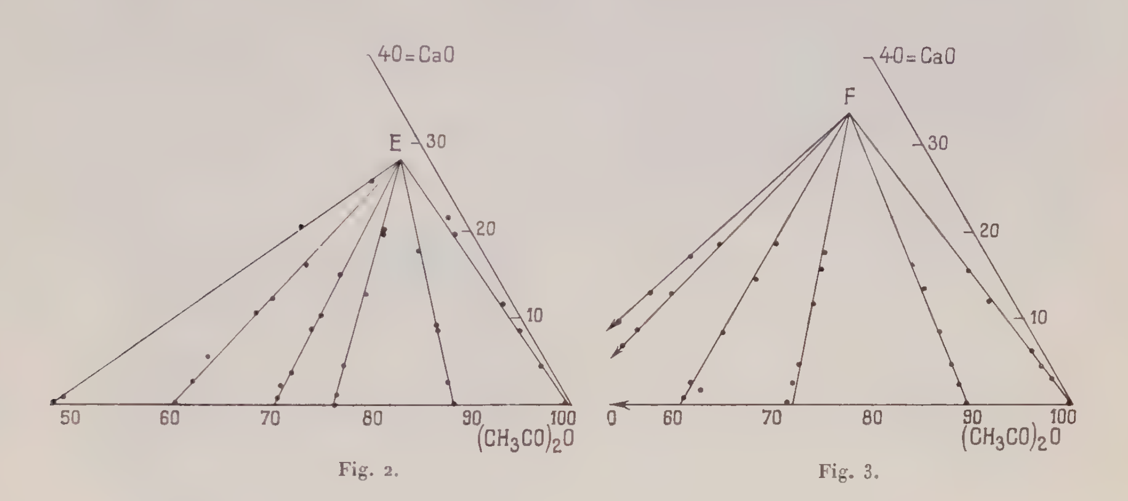


Fig. 2.
Fig. 3.

Les distances réticulaires des composés obtenus sont données ci-après, ainsi que les intensités correspondantes suivant les notations habituelles ([5]).

$(CH_3COO)_2Ca$, H_2O : 10,5 m; 9,74 FF; 6,63 f; 5,97 m; 5,49 fff; 5,33 ff; 5,24 ff; 5,11 f; 4,89 ff; 4,36 fff; 4,10 m; 4,02 ff; 3,99 fff; 3,93 ff; 3,82 fff; 3,77 f; 3,63 f; 3,60 fff; 3,49 ff; 3.32 m; 3,27 F; 3,23 ff; 3,18 f; 3,12 ff; 2,97 f; 2,93 fff; 2,89 m; 2,80 ff; 2,74 fff; 2,72 f; 2,66 fff; 2,42 f; 2,38 ff; 2,35 fff; 2,33 f; 2,24 fff; 2,21 ff; 2,19 ff; 2,17 ff; 2,15 fff; 2,12 ff; 2,09 ff; 2,07 fff; 1,97 f; 1,95 fff; 1,94 ff; 1,91 fff; 1,89 ff; 1,88 ff; 1,83 ff; 1,82 fff; 1,81 fff; 1,79 fff; 1,78 fff; 1,76 fff; 1,67 fff; 1,66 fff; 1,65 fff; 1,64 fff; 1,63 fff.

$(CH_3COO)_2Ca$, CH_3COOH, H_2O : 12,5 m; 12,1 F; 9,20 f; 8,25 F; 6,21 ff; 6,10 f; 5,84 ff; 5,79 ff; 5,71 ff; 5,53 f; 5,45 ff; 5,30 fff; 5,24 fff; 4,68 fff; 4.60 fff; 4,43 ff; 4,31 fff; 4.14 m; 4,05 ff; 3,79 f; 3,61 fff; 3,57 ff; 3,51 f; 3,47 fff; 3,43 FF; 3,3[illegible] ff; 3,35 fff; 3,24 ff; 3,21 fff; 3,15 fff; 3,11 ff; 3,06 fff; 2,99 fff; 2,93 f; 2,86 ff; 2,82 ff; 2,79 fff; 2,72 fff; 2,69 fff; 2,65 fff; 2,61 fff; 2,59 ff; 2,49 ff; 2,44 f; 2,40 fff; 2,36 f; 2,34 fff; 2,33 fff; 2,30 fff; 2,28 fff; 2.26 f; 2,22 ff; 2,21 fff; 2,18 ff; 2,12 ff; 2,10 fff; 2,07 ff; 2,04 f; 2,00 ff; 1,98 fff; 1,97 fff, 1,95 ff; 1,93 fff; 1,90 ff; 1,87 ff; 1,84 ff; 1,82 ff; 1,81 fff; 1,79 ff; 1,78 fff; 1,71 ff; 1,70 fff; 1,69 fff; 1,63 fff; 1,60 ff; 1,58 fff; 1,53 fff.

$(CH_3COO)_2Ca$, CH_3COOH : 9,76 F; 6,70 fff; 6,45 FF; 6,18 m; 6,10 fff; 5,04 fff; 4,96 ff; 4,72 fff; 4,42 fff; 4,18 ff; 3,74 m; 3,65 fff; 3,60 ff; 3,43 F; 3,41 m; 3,35 FF; 3.23 F; 3,10 fff; 3,07 ff; 3,90 f; 2,83 fff; 2,71 ff; 2,65 fff; 2,59 ff; 2,53 fff; 2,47 fff; 2,44 f; 2,42 ff; 2,40 fff; 2,36 fff; 2,29 fff; 2,27 m; 2,24 ff; 2,22 fff; 2,16 fff; 2,13 fff; 2,10 ff; 2,09 ff; 2,06 f; 2,05 fff; 2,01 fff; 1,99 fff; 1,95 ff; 1,91 fff; 1,89 ff; 1,88 fff; 1,86 fff; 1,80 fff; 1,78 fff; 1,77 f; 1,72 ff; 1,69 fff; 1,65 ff; 1,64 fff; 1,61 fff; 1,57 ff; 1,53 fff; 1,50 ff; 1,49 fff; 1,41 fff; 1,23 fff.

$3(CH_3COO)_2Ca$, $2CH_3COOH$: 13,7 FF; 9.21 f; 6,89 ff; 6,66 fff; 6,14 F; 4,85 ff; 4,57 ff; 4,29 fff; 3,97 f; 3,94 fff; 3,81 fff; 3,44 FF; 3,33 m; 3,22 fff; 3,07 f; 2,80 ff; 2,74 f; 2,68 fff; 2,58 fff; 2,55 f; 2,50 fff; 2.43 m; 2,39 ff; 2,28 f; 2,25 m; 2,17 f; 2,14 fff; 2,07 ff; 2,04 ff; 1,96 f; 1,90 m; 1,89 ff; 1,83 m; 1,76 ff; 1,71 f; 1,70 fff; 1,65 ff; 1,62 fff; 1,58 ff; 1,56 fff; 1,54 fff; 1.52 f; 1,46 fff; 1,37 fff; 1,35 fff; 1,27 ff; 1,25 fff; 1,23 fff; 1,14 fff.

$(CH_3COO)_2Ca$, 0,5 H_2O : 16,7 FF; 11,8 F; 8,59 F; 8,34 f; 7,44 m; 6,94 f; 6,34 f; 5,54 f;

5,24 fff; 5,13 ff; 5,02 fff; 4,48 fff; 4,37 ff; 4,16 ff; 3,93 fff; 3,84 f; 3,66 fff; 3,51 m; 3,41 f; 3,34 ff; 3,28 m; 3,21 f; 3,01 fff; 2,95 fff; 2,91 fff; 2,86 fff; 2,68 ff; 2,64 fff; 2,61 fff; 2,55 ff; 2,51 fff; 2,38 ff; 2,34 fff; 2,27 fff; 2,18 fff; 2,14 ff; 2,10 fff; 2,06 fff; 2,04 fff; 2,01 fff; 1,98 fff; 1,96 fff; 1,94 fff; 1,88 fff; 1,85 ff; 1,76 ff; 1,71 fff.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) *J. Soc. Chim.*, Londres, **1**, 1934, p. 663.

(2) *Comptes rendus*, **137**, 1903, p. 1062.

(3) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 674.

(4) Dans ce cas, le dosage alcalinimétrique en retour a été précédé d'une saponification par la soude, ce qui accroît le titre en $(CH_3CO)_2O$ des solutions, sans intervenir dans celui de la phase solide.

(5) L. Walter-Lévy, *Ann. Chim.*, **7**, 1937, p. 120.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des fluorapatites strontique et barytique et de solutions solides et fluorapatites alcalino-terreuses par réaction dans l'état solide.* Note (*) de MM. **Ali-Naghi Akhavan-Niaki** et **Robert Wallaeys**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié, dans une Note précédente, la synthèse de certaines apatites phosphostrontiques par voie humide (1). Nous envisageons ici la préparation de fluorapatites strontique $[(PO_4)_2Sr_3]_3F_2Sr$ et barytique $[(PO_4)_2Ba_3]_3F_2Ba$, par voie sèche. Nous étudions aussi la formation de solutions solides entre ces composés d'une part, et entre les fluorapatites calcique et strontique, d'autre part.

On peut obtenir la fluorapatite strontique en utilisant l'une des trois méthodes suivantes :

1° par addition entre le fluorure de strontium et le phosphate tristrontique anhydre suivant l'équation (I)

$$(I)\qquad 3(PO_4)_2Sr_3 + F_2Sr \xrightarrow{550^\circ} [(PO_4)_2Sr_3]_3F_2Sr;$$

2° par substitution des ions OH de l'hydroxyapatite strontique par des ions F^- suivant l'équation (II)

$$(II)\qquad [(PO_4)_2Sr_3]_3Sr(OH)_2 + F_2Sr \xrightarrow{600\text{-}1\,050^\circ} [(PO_4)_2Sr_3]_3F_2Sr + SrO + H_2O;$$

3° par action du fluorure de strontium sur le phosphate tristrontique hydraté au cours d'un chauffage progressif jusqu'à 1000° C [réaction (III)]

$$(III)\qquad [(PO_4)_2Sr_3]_3\frac{1}{2}H_2O + F_2Sr \rightarrow [(PO_4)_2Sr_3]_3F_2Sr + \frac{1}{2}H_2O;$$

Les apatites ainsi préparées ont été étudiées par diffraction des rayons X : elles présentent toutes le même diagramme (*fig.* 1, cliché V). Les para-

mètres cristallographiques de leur maille hexagonale sont les suivants :

$$a = 9,70_0\,\text{kX}, \qquad c = 7,26_2\,\text{kX} \quad (^3).$$

Il est intéressant de remarquer que la substitution des ions OH^- de l'hydroxyapatite strontique par des ions F provoque une variation du paramètre a [de $9,74_3$ kX [1] à $9,70_0$ kX] mais n'entraîne aucune modification du paramètre c [$c = 7,26_2$ kX pour les deux composés [1]]. On retrouve ici un phénomène analogue à celui qui avait été signalé par l'un de nous dans le cas des apatites calciques [2].

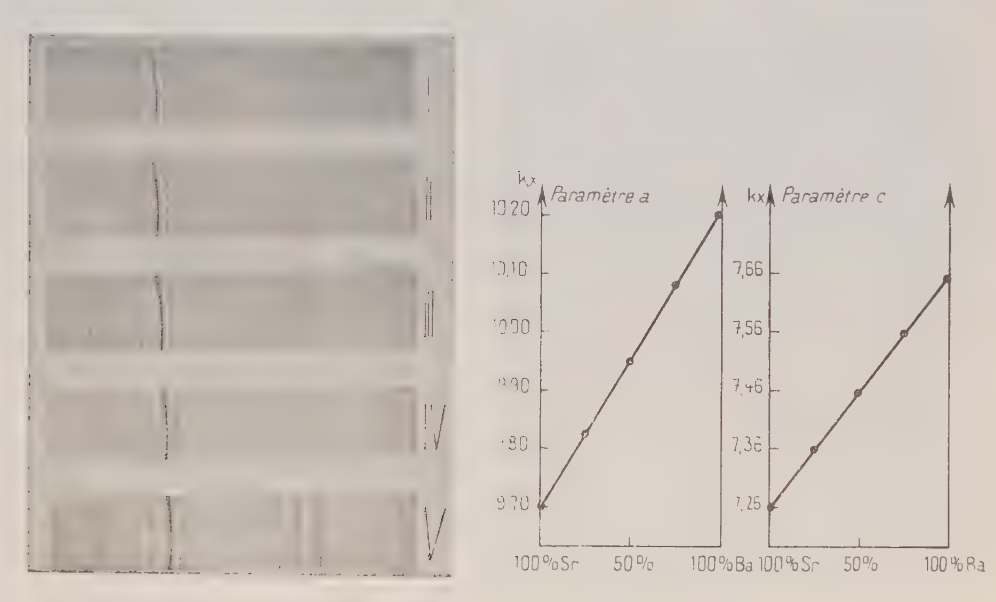


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X.
I. Fluorapatite barytique.
II. Fluorapatite strontio-barytique (25 % at. Sr).
III. Fluorapatite strontio-barytique (50 % at. Sr).
IV. Fluorapatite strontio-barytique (75 % at. Sr).
V. Fluorapatite strontique.

Fig. 2. — Variation des paramètres a et c par suite de la substitution du baryum par le strontium.

Des réactions chimiques semblables aux précédentes peuvent donner naissance à la fluorapatite barytique. Celle-ci présente une structure analogue à celle des fluorapatites calcique et strontique (diagramme I, *fig.* 1). Ses paramètres cristallographiques sont

$$a = 10,20\,\text{kX}, \qquad c = 7,65\,\text{kX} \quad (^3).$$

D'autre part, nous avons chauffé à 1000° C des mléanges de fluorapatites barytique et strontique contenant respectivement 25,50 et 75 %, en proportions moléculaires, d'apatite strontique. On obtient ainsi une série continue de solutions solides dont les diagrammes de rayons X sont présentés sur la figure 1 (clichés I à V).

La détermination précise des paramètres cristallographiques de ces solutions solides montre que leur variation en fonction de la composition, est sensiblement linéaire (*fig.* 2).

Nous avons chauffé de même à 950° C, des mélanges de fluorapatite strontique et calcique contenant respectivement 25, 50 et 75 % d'apatite calcique (en proportions moléculaires). On obtient également une série continue de solutions solides dont les diagrammes de rayons X sont présentés sur la figure 3 (clichés I à V). Leurs paramètres évoluent linéairement de celui de la fluorapatite strontique à celui de la fluorapatite calcique (*fig.* 4).

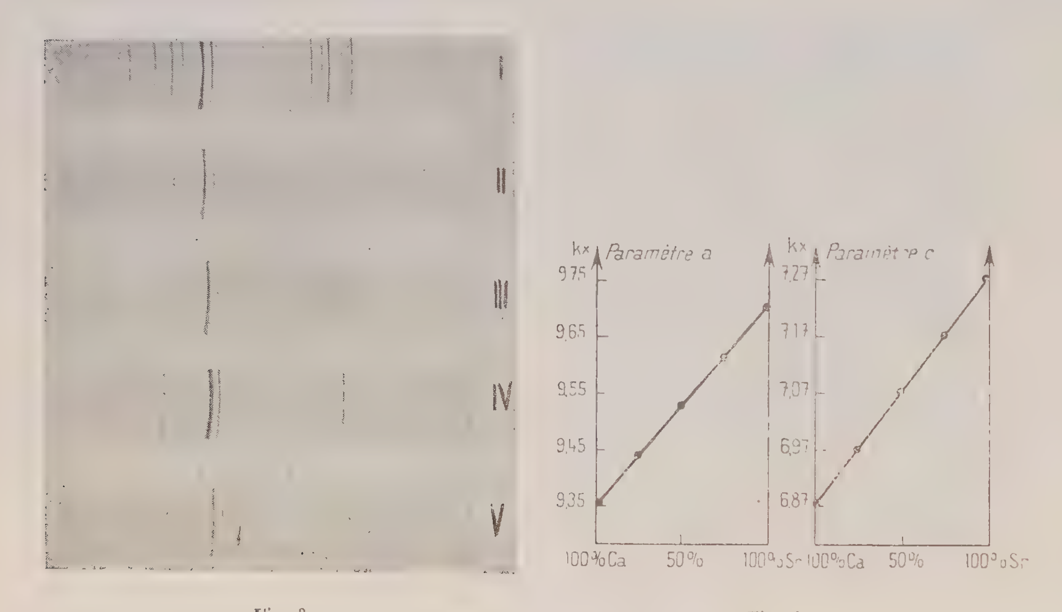


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Diagrammes de diffraction des rayons X.
I. Fluorapatite strontique.
II. Fluorapatite calco-strontique (25% at. Ca).
III. Fluorapatite calco-strontique (50% at. Ca).
IV. Fluorapatite calco-strontique (75% at. Ca).
V. Fluorapatite calcique.

Fig. 4. — Variations des paramètres *a* et *c* par suite de la substitution du strontium par le calcium.

En conclusion, les méthodes de préparation par voie sèche de la fluorapatite calcique ([2]) peuvent être utilisées pour la synthèse des apatites strontiques et barytiques. La similitude de ces composés est d'ailleurs soulignée par une miscibilité totale que nous avons mise en évidence. En outre, la variation pratiquement linéaire des paramètres de ces solutions solides en fonction de leurs compositions, montre que la loi de Végard est applicable à ce type de substitution dans les apatites.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) A. N. Akhavan-Niaki et R. Wallaeys, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1050.

(2) R. Wallaeys, *Thèse*, Paris (*Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808).

(3) Paramètres mesurés par rapport à la maille du chlorure de sodium, $a = 5,6273$ kX d'après Staumanis.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de quelques cétols et diols dérivés du cyclohexano-2.3 bicyclo-(1.3.3) nonane.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Daniel Varech**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshydratation acide de δ-dicétones bicycliques conduit à des bicyclo-(1.3.3) nonénones tricycliques. Par réduction des cétols de Plesek et Munk, on obtient des diols présentant une forte liaison hydrogène, ce qui a permis de préciser la stéréochimie d'intéressants composés obtenus soit par la réaction de Plesek soit par la réaction de Michael.

L'un de nous avait étudié auparavant la cyclisation acide de chloro-buténylcyclohexanones en dérivés de la bicyclo-(1.3.3) nonénone [1]. Au cours de cette cyclisation, il était possible que l'intermédiaire soit la δ-dicétone provenant, par hydrolyse, du chlore vinylique. Les propriétés des δ-dicétones monocycliques en milieu acide avaient déjà été étudiées par le groupe de A. C. Cope [2].

La dicétone bicyclique (I) [3], traitée par l'acide *p*-toluènesulfonique et l'acide acétique à chaud, donne facilement la cétone tricyclique (II, R = H), $É_{0,1}$ 87°, $C_{13}H_{18}O$ (trouvé %, C 82,0; H 9,8); semicarbazone F 195°, λ_{max}^{EtOH} 225 mμ (ε 15 000), $C_{14}H_{21}ON_3$ (trouvé %, C 68,1; H 8,4; N 16,7). La cétone (II) est réduite par $LiAlH_4$ en un carbinol (III), F 102° $C_{13}H_{20}O$ (trouvé %, C 81,0; H 10,5). Le même carbinol (III) est obtenu aussi par hydrogénation catalytique de la cétone (II), ce qui rend très probable la position ditertiaire de la double liaison.

I II III

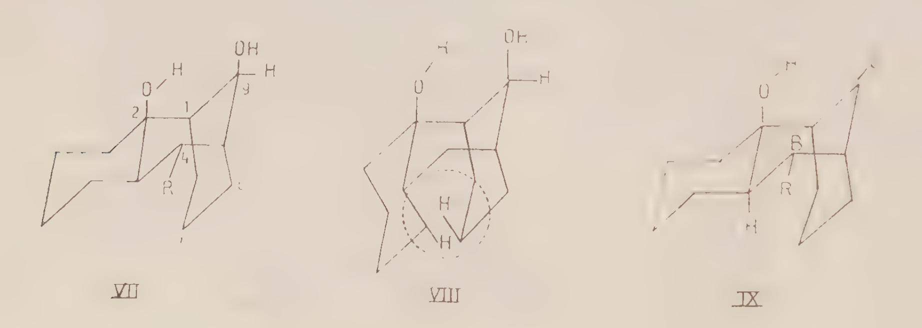
IV V VI

Nos recherches sur la cyclisation de diverses δ-dicétones dissymétriques étaient en cours, lorsque parut un travail de J. Plesek et P. Munk [4]. Les

auteurs tchèques observèrent que la dicétone (I) traitée par la potasse méthanolique donnait le cétol (IV, R = H) F 171° et que divers cétols cristallisés (IV, R = CH_3, C_2H_5, etc.) étaient facilement obtenus par chauffage d'un mélange de cyclohexanone et de potasse dans l'éthanol, le propanol, etc., sans préciser la stéréochimie des composés obtenus. Ils déshydratèrent le cétol (IV, R = CH_3) par SO_4H_2 ou ClH en cétone éthylénique (II, R = CH_3). Selon ces auteurs, nous avons refait le cétol (IV, R = H). Nous l'avons ensuite traité par l'acide toluènesulfonique dans l'acide acétique pour obtenir une cétone (II, R = H) dont la semicarbazone F 194° est identique à celle obtenue plus haut.

Les cétols (IV, R = H et CH_3) sont réduits par $LiAlH_4$ en diols correspondants : (V, R = H), $C_{13}H_{22}O_2$ (trouvé %, C 74,3; H 10,3) F 174°; (V, R = CH_3), $C_{14}H_{24}O_2$ (trouvé %, C 75,1; H 10,6) F 124°. Ces diols sont acétylés en monoacétates $C_{15}H_{24}O_3$ (trouvé %, C 71,5; H 9,6) F 100° et $C_{16}H_{26}O_3$ (trouvé %, C 72,5; H 10,0) F 117°. Il est aussi facile d'obtenir les monotosylates $C_{20}H_{28}O_4S$ (trouvé %, C 65,7; H 7,8) F 130° et $C_{21}H_{30}O_4S$ (trouvé %, C 66,4; H 8,1) F 107°. Les tosylates précédents traités par le tertiobutylate de potassium ne donnèrent pas d'aldéhydes ou de cétones qui pourraient résulter d'une scission stéréospécifique ([5]) si le groupement tosyloxy était dans la position favorable : c'est-à-dire équatorial dans le cycle B.

L. P. Kuhn ([6]) avait montré que le cis cyclohexanediol-1.3 était stabilisé dans la conformation diaxiale par une liaison hydrogène : les spectres infrarouges en solution dans CCl_4 mettaient en évidence la présence de deux bandes OH, dont la séparation est d'autant plus grande que la liaison hydrogène est plus forte. Les diols (V, R = H et CH_3) en solution dans CCl_4 présentent tous deux à l'infrarouge deux bandes, l'une due à OH libre



à 3611 cm^{-1} et l'autre due à OH associé à 3498 cm^{-1}. Remarquons ici que la séparation des deux bandes ($\Delta\nu = 113$) est très grande comparée à celle ($\Delta\nu = 75$) observée pour le cis cyclohexanediol-1.3 ([6]). Il faut donc conclure à une forte liaison hydrogène chez les diols (V), ce qui s'explique en examinant les deux conformations possibles (VII) ou (VIII) pour un diol diaxial avec les cycles A

et B trans ou cis. Les modèles moléculaires montrent que la conformation (VII) trans est plus probable, car pour l'isomère cis (VIII) les hydrogènes soulignés dans la formule (VIII) sont trop rapprochés stériquement. La forme trans IX serait en outre favorable à une déshydratation axiale en cétone oléfinique (II).

Pour obtenir enfin une preuve chimique de la diaxialité des groupements hydroxyles chez les diols (V), nous nous sommes inspirés d'une préparation récente de sulfites cycliques de dihydroxy-3 β.5 β stérols (7). En effet, les diols (V) traités par le chlorure de thionyle et la pyridine dans le chloroforme conduisent aux sulfites cycliques (VI, R = H), F 96°, $C_{13}H_{20}O_3S$ (trouvé %, C 61,0; H 8,1) et (VI, R = CH_3), F 95°, $C_{14}H_{22}O_3S$ (trouvé %, C 62,5; H 8,4). Comme il est probable que les cycles A et B sont trans pour les diols (V), il en est de même pour les cétols de départ (IX). En considérant comme noyau de base le cycle B qui est le plus substitué et en appliquant à la fonction cétone les règles classiques de réduction par les hydrures mixtes, on retrouve précisément la forme diaxiale des diols (VII). En effet, l'hydroxyle secondaire est trans par rapport aux substituants en 1 et 5, et cis par rapport à l'hydroxyle en 2. La position des substituants en 4 reste encore en suspens. Cet ensemble de faits conduit à proposer les formules stéréochimiques (IV) et (V).

En faisant agir selon Michael la benzylidènecyclohexanone sur la cyclohexanone, nous avons obtenu le cétol (IV, R = C_6H_5) F 212°, $C_{19}H_{24}O_2$ (trouvé %, C 80,2; H 8,6), dont le spectre infrarouge dans CCl_4 présente deux bandes hydroxyle à 3597 et 3398 cm^{-1}. Ce cétol est identique à celui obtenu en chauffant le mélange d'alcool benzylique, de cyclohexanone et de potasse dans le dioxanne. Par réduction soit catalytique, soit à l'aide de $LiAlH_4$, on obtient le diol (V, R = C_6H_5) F 190°, $C_{19}H_{26}O_2$ (trouvé %, C 79,6; H 9,2).

En opérant selon Plesek et Munk (4) il nous a été facile d'obtenir d'autres cétols portant une nouvelle fonction oxygénée dans le substituant R. Ainsi, à partir du méthoxy-2 éthanol, le cétol (IV, R=CH_3OCH_2—) F 141°, $C_{15}H_{24}O_3$ (trouvé %, C 71,3; H 9,6) et le diol correspondant F 95°, $C_{15}H_{26}O_3$ (trouvé %, C 71,3; H 10,7); à partir de l'éthoxy-2 éthanol, le cétol (IV, R=$C_2H_5OCH_2$—) F 136°, $C_{16}H_{26}O_3$ (trouvé %, C 72,5; H 10,0) et le diol F 77°, $C_{16}H_{28}O_3$ (trouvé %, C 71,3; H 10,6).

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) S. JULIA, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 780.

(2) A. C. COPE et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3399, 3405 et 5228; 73, 1951, p. 4702.

(3) La cétone (I) a été préparée selon N. S. GILL, K. B. JAMES, F. LIONS et K. T. POTTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4923 ou selon J. COLONGE, J. DREUX et H. DELPLACE, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1635.

(4) *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 633; *Chem. Abst.*, 51, 1957, p. 11261.

(5) R. B. CLAYTON, H. B. HENBEST et M. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1982.

(6) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2492. *Voir* aussi des études spectroscopiques

récentes sur les liaisons hydrogène des spïro-(4, 4) nonandiols : TH. BÜRER, E. MAEDER et Hs. H. GÜNTHARD, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1823.

(7) P. B. D. de la MARE, W. KLYNE, D. J. MILLEN, J. G. PRITCHARD et D. WATSON, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1813.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation duplicative de l'aldéhyde phénylpropargylique.* Note de M. **MARC HENRI DURAND**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'aldéhyde phénylpropargylique C_9H_6O a été réduit par l'hydrogène naissant en milieu acide et a fourni comme les aldéhydes α-acétyléniques précédemment obtenus, un glycol de duplication $C_{18}H_{14}O_2$ dont la structure et les dérivés d'hydrogénation sont étudiés.

La réduction des aldéhydes α-éthyléniques ou aromatiques juxtanucléaires par l'hydrogène naissant en milieu acide conduit, comme de nombreux auteurs l'ont montré, au glycol bisecondaire de duplication sans réduction de la fonction non saturée éthylénique ou aromatique.

Guidés par l'étude polarographique de Ch. Prévost, P. Souchay et J. Chauvelier (1), effectuée sur l'aldéhyde phénylpropargylique, nous avons précédemment étendu ce mode de réduction duplicative à trois aldéhydes α-acétyléniques : l'hexyne-2 al, l'heptyne-2 al et l'octyne-2 al (2).

Il paraissait intéressant d'effectuer précisément la réduction de l'aldéhyde phénylpropargylique sur lequel avait été réalisée l'étude polarographique.

Cet aldéhyde a été préparé par la méthode classique : action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du phénylacétylène et hydrolyse de l'acétal ainsi obtenu (3), (4).

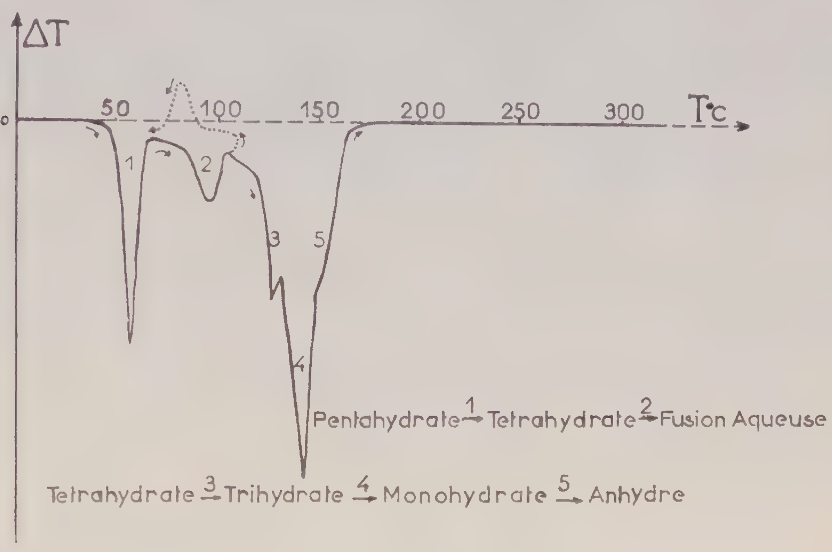
L'hydrogénation a été effectuée par le zinc et l'acide acétique selon le mode opératoire de J. Wiemann (5). Il convient de maintenir le mélange vers — 10°, avec une vigoureuse agitation. On met un peu de sulfate de cuivre afin de constituer un couple zinc-cuivre facilitant l'attaque du zinc par l'acide. On obtient un liquide très visqueux duquel il est possible de retirer l'aldéhyde phénylpropargylique n'ayant pas réagi, un peu d'alcool phénylpropargylique (6), $C_6H_5—C\equiv C—CH_2OH$ et le glycol, le diphényl-1.6 hexadiyne-1.5 diol-3.4,

$$C_6H_5—C\equiv C—CHOH—CHOH—C\equiv C—C_6H_5$$

avec un rendement de l'ordre de 25 % qu'on espère améliorer.

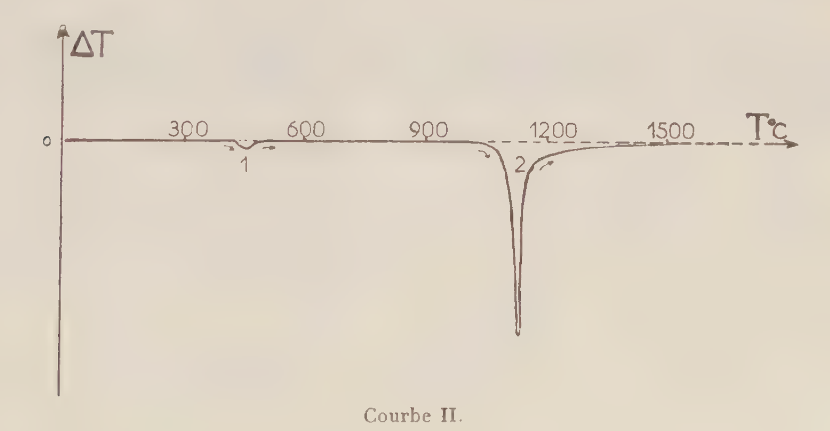
Ce glycol a été purifié par cristallisation d'abord dans le cyclohexane, ensuite dans l'eau où il est notablement soluble à l'ébullition et très peu soluble à froid.

Nous n'avons obtenu que des cristaux fondant à 123-124° correspondant à l'une des deux formes : la forme inactive par nature ou forme méso et la forme racémique. La duplication des aldéhydes α-acétyléniques aliphatiques avait conduit aux deux formes possibles.



Courbe I.

L'hydrogénation catalytique au nickel de Raney, à froid, à la pression atmosphérique, donne quantitativement le glycol saturé bisecondaire : le diphényl-1.6 hexane diol-3.4 (7), F 134° fusion instantanée au bloc Maquenne (pour 132° donné par Kuhn et Rebel).



Courbe II.

Ce corps, décrit dans le traité de V. Grignard (8), a la structure inactive par nature (méso). Il est probable que le glycol acétylénique a la même structure, l'hydrogénation catalytique des triples liaisons ne changeant sans doute pas l'isomérie des carbones portant les fonctions alcools.

Par semi-hydrogénation en présence de catalyseur de Lindlar dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment, nous obtenons le glycol diéthylénique correspondant : diphényl-1.6 hexadiène-1.5diol-3.4, l'hydrocinnamoïne [7], F 157° (fusion instantanée au bloc Maquenne) de structure méso.

Nous nous proposons de généraliser cette étude en l'appliquant à des mélanges d'aldéhydes de structures distinctes : α-éthyléniques, aromatiques juxtanucléaires d'une part, acétyléniques, aliphatiques ou aromatiques d'autre part, selon la méthode utilisée par J. Wiemann dans le cas de mélanges d'aldéhydes α-éthyléniques [9].

(1) Ch. Prévost, P. Souchay et J. Chauvelier, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 273.
(2) L. Piaux et M. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.
(3) J. Chauvelier, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 272.
(4) *Organic Synthèses*, 25, p. 92.
(5) J. Wiemann, *Ann. Chim.*, 11e série, 5, 1936, p. 267.
(6) C. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 27, 1902, p. 360.
(7) R. Kuhn et O. Rebel, *Ber.*, 60, 1927, p. 1565.
(8) V. Grignard, *Traité de chimie organique*, 7, p. 195.
(9) J. Wiemann, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 877.

(*Laboratoire de Chimie III, P. C. B., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisations dans la série de la yohimbine.* Note de MM. **Alain Le Hir** et **Edgar W. Warnhoff**, presentée par M. Marcel Delépine.

L'isomérisation de la yohimbine en β-yohimbine peut se faire, soit par l'intermédiaire de la yohimbinone, soit directement par chauffage avec du butylate tertiaire de potassium. Ce dernier réactif permet aussi l'isomérisation de l'alloyohimbine en α-yohimbine.

La yohimbine, la corynanthine [1] et la β-yohimbine [2] sont trois stéréoisomères répondant à la formule (I). Ces alcaloïdes possèdent le même squelette pentacyclique et ne diffèrent que par la position spatiale des deux groupements fonctionnels fixés sur les atomes de carbone en 16 ($—COOCH_3$) et 17 ($—OH$).

Dans la yohimbine, l'hydroxyle est en position axiale et l'ester en position équatoriale. Dans la corynanthine, les deux groupements sont en positions axiales. Le passage de la corynanthine à la yohimbine a été réalisé par hydrolyse alcaline, puis estérification de l'acide yohimbique obtenu [3]. Au cours de la saponification, il y a épimérisation au niveau du carbone 16.

Pour la β-yohimbine, l'un de nous avec R. Goutarel [2] a proposé,

en 1953, la formule (I) avec les deux groupements équatoriaux. Cette conformation a été vérifiée récemment par W. O. Godtfredsen et S. Vangedal [2], qui ont transformé la yohimbine en β-yohimbine en quatre opérations, avec passage par l'apo-yohimbine (II). Nous avons pu réaliser la même transformation en deux étapes, puis en une seule.

Dans la première méthode utilisée, l'intermédiaire est la yohimbinone (III) obtenue par oxydation de la fonction alcool secondaire en fonction cétone par le butylate tertiaire de potassium et la fluorénone, dans le benzène. Cette cétone peut être préparée indifféremment à partir de la corynanthine, de la β-yohimbine ou de la yohimbine. Elle cristallise en fines aiguilles blanches dans le méthanol, solvant dans lequel elle est très peu soluble. F 265° (corrigé, en tube capillaire scellé sous vide); $[\alpha]_D$ + 16°,5 (pyridine, $c = 1$); $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,86; N 7,95; trouvé %, C 71,6; H 7,0; N 8,0. Le spectre infrarouge présente une bande NH à 2,95 μ et deux bandes C=O à 5,8 et 5,9 μ.

La yohimbinone traitée par le borohydrure de potassium donne la β-yohimbine.

La seconde méthode, plus rapide, pour passer de la yohimbine à la β-yohimbine, consiste à chauffer la yohimbine dans le benzène bouillant, en présence de butylate tertiaire de potassium. On recueille ainsi directement et en une seule opération la β-yohimbine.

Ce même traitement appliqué à la corynanthine donne essentiellement de l'apo-yohimbine (III), par élimination de l'hydroxyle en 17 et de l'atome d'hydrogène équatorial en 16. L'apo-yohimbine a été parfaitement identifiée avec un échantillon d'apo-yohimbine préparée selon la méthode de G. Barger et E. Field [3].

L'allo-yohimbine et l'α-yohimbine sont deux autres stéréoisomères (IV) de la yohimbine [6]. Ici le squelette commun est le (-)allo-yohimbane.

Dans l'α-yohimbine, les deux groupements en 16 et 17 sont en positions équatoriales, ce qui a été établi par l'obtention de cet alcaloïde à partir de la déserpidine [7] et que vient confirmer le passage de l'allo-yohimbine à l'α-yohimbine. Cette épimérisation a été réalisée, comme celle de la yohimbine en β-yohimbine, par chauffage de l'allo-yohimbine en présence de butylate tertiaire de potassium dans le benzène. L'α-yohimbine ainsi obtenue est identique à l'α-yohimbine naturelle.

(1) M.-M. Janot, R. Goutarel, A. Le Hir, M. Amin et V. Prelog, *Bull. Soc. Chim.*, **19**, 1952, p. 1081.

(2) A. Le Hir et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 1023.

(3) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 509.

(4) *Acta Chemica Scandinavica*, **11**, 1957, p. 1013.

(5) *J. Chem. Soc.*, **123**, 1923, p. 1038.

(6) A. Le Hir, M.-M. Janot et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 1027.

(7) H. B. Mac Phillamy, L. Dorfman, C. F. Huebner, E. Schlittler et A. F. St. André, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 4335.

(Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des ω-halogéno et ω-amino-gem-diaryléthanes; dérivés obtenus par condensation du chloracétal et de l'amino-acétal sur l'α-méthoxynaphtalène.* Note de M. **Raymond Quelet** et Mme **Colette Broquet-Borcel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du chloracétal et de l'aminoacétal sur l'α-méthoxynaphtalène fournit dans de bonnes conditions les ω-chloro et amino-gem-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthanes dont on a étudié quelques propriétés et en particulier leur transformation en bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthylènes.

Comme les éthers-oxydes phénoliques de la série benzénique [1], le méthoxy-1 naphtalène donne avec les halogéno et aminoacétals diéthyliques dérivant de l'éthanal une réaction de condensation qui permet d'obtenir dans de bonnes conditions les gem-diaryléthanes correspondants :

$$\underset{\text{(I)}}{C_{10}H_7\text{—}OCH_3} \xrightarrow[(SO_4H_2)]{(C_2H_5O)_2CH\text{—}CH_2X} CH_3O\text{—}C_{10}H_6\text{—}\underset{\underset{CH_2X}{|}}{CH}\text{—}C_{10}H_6\text{—}OCH_3$$

(II) X = Cl
(III) $X = NH_2$

La condensation s'effectue en solution acétique, suivant un mode opératoire calqué sur celui qui a été utilisé en série benzénique. A la solution froide (0°)

renfermant 24 g de méthoxynaphtalène et 11 g de chloracétal (ou la quantité équivalente d'aminoacétal) dans 50 ml d'acide acétique cristallisable, on ajoute lentement, en agitant, 30 ml d'un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique. Pendant la durée de l'addition (3 h environ) la température du mélange est maintenue entre 0 et 5°. On laisse ensuite le mélange au repos jusqu'au lendemain, à la température du laboratoire. On extrait à la façon habituelle après avoir versé le contenu du ballon dans l'eau glacée.

Dérivés obtenus au moyen du chloracétal. — Avec le chloracétal, on obtient le bis-α.α-(*méthoxy-4 naphtyl-1*) β-*chloroéthane* (II), aiguilles (éthanol) F 153° (Rdt 70 %).

Analyse : ($C_{24}H_{21}O_2Cl$), calculé %, C 76,5; H 5,70; Cl 9,80; trouvé %, C 76,8; H 5,65; Cl 9,80.

Soumis à l'action des agents de déchlorhydratation, ce composé se comporte comme les ω-chloro-gem-diphényléthanes en donnant, suivant les conditions, le produit normal attendu : gem-diaryléthylène ou le produit transposé, type stilbène :

$CH_3O-C_{10}H_6-CH(CH_2Cl)-C_{10}H_6-OCH_3$ (II)

KOH (Alcool) → $(CH_3O-C_{10}H_6)_2C=CH_2$ (IV)

Pyridine (120°) → $CH_3O-C_{10}H_6-CH=CH-C_{10}H_6-OCH_3$ (V)

Le premier de ces composés : *gem-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthylène* (IV), paillettes incolores (acide acétique) F 141-142°, s'obtient avec un rendement de 80 % par chauffage à reflux avec la potasse en solution alcoolique à 30 %.

Analyse : ($C_{24}H_{20}O_2$), calculé %, C 84,78; H 5,93; trouvé %, C 84,64; H 6,01.

Il donne avec SO_4H_2 une coloration bleue (halochromie) et fixe à froid la quantité théorique de brome; le dérivé dibromé est instable et perd rapidement BrH; après recristallisation dans l'acide acétique, on obtient l'ω-*bromo bis-α.α-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthylène* ($C_{24}H_{19}O_2Br$) (VI) F 160°.

Oxydé par le mélange acétochromique il conduit à la *bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) cétone* ($C_{23}H_{18}O_3$) (VII) F 143° qui a déjà été préparée par Gina [2].

$$[(4)\,CH_3O-C_{10}H_6-(1)]_2C=CH_2 \text{ (IV)} \xrightarrow{+Br_2} HBr + [(4)\,CH_3O-C_{10}H_6-(1)]_2C=CHBr \text{ (VI)}$$

$$\text{(IV)} \xrightarrow{CrO_3} [(4)\,CH_3O-C_{10}H_6-(1)]_2CO \text{ (VII)}$$

$$\text{(IV)} \xrightarrow{+H_2} [(4)\,CH_3O-C_{10}H_6-(1)]_2CH-CH_3 \text{ (VIII)}$$

Enfin, par hydrogénation à froid sur nickel de Raney il fournit le *gem-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthane* ($C_{24}H_{22}O_2$) (VIII) F 86°.

Le *bis-α.β-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthylène* (V) aiguilles (acide acétique) F 221° se prépare par chauffage du gem-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) ω-chloroéthane (II) dans la pyridine bouillante. Comme son isomère décrit plus haut il donne avec SO_4H_2 une coloration rouge.

Analyse : ($C_{24}H_{20}O_2$), calculé %, C 84,78; H 5,93; trouvé %, C 85,0; H 5,94.

Sa structure est vérifiée par le fait que son oxydation par ozonolyse donne naissance à l'*acide méthoxy-4 naphtoïque-1* F 230° déjà obtenu par Gatterman [3] par oxydation de l'aldéhyde correspondant. D'autre part, il s'hydrogène à froid (Ni Raney) pour donner le bis-α.β-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthane ($C_{24}H_{22}O_2$) aiguilles (alcool) F 154°.

Condensation avec l'aminoacétal. — Le composé (III) résultant de cette condensation : *le gem-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) ω aminoéthane* s'isole avec un rendement de 60 % après neutralisation à l'ammoniaque du mélange réactionnel, extraction au chloroforme et recristallisation dans le toluène. Il se présente sous forme d'aiguilles incolores F 129°.

Analyse : ($C_{24}H_{23}O_2N$), calculé %, C 74,88; H 6,45; trouvé %, C 74,63; H 6,67. *Chlorhydrate* F 262°. *Picrate* F 266°.

Pour confirmer sa structure, signalons que par oxydation acétochromique il donne la bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) cétone F 143° déjà signalée et que, d'autre part, soumis à la désamination nitreuse, il se comporte comme les gem-diphényléthylamines [4] en donnant un α-β-bis-(méthoxy-4 naphtyl-1) éthylène identique à celui que nous avons obtenu par déchlorhydratation sur pyridine du dérivé chloré (II).

Nous avons préparé son dérivé N-acétylé F 236° sur lequel nous avons essayé sans succès de réaliser la réaction classique de cyclisation [5] qui était susceptible de conduire à une benzo-isoquinoléine substituée.

(1) J. A. Corr, *Thèse*, Bonn, 1932, p. 30; R. Quelet et coll., *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 28.

(2) Gina, *Gazz. chim. ital.*, 47, 1917, p. 54.

(3) Gattermann et Hess, *Ann. Chem.*, 244, 1888, p. 61-72.

(4) J. Lévy et P. Gallais, *Bull. Soc. chim.*, 43, 1928, p. 862.

(5) A. Pictet et M. Inkelstein, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 26, 1909, p. 1979.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Le rôle de la valence des cations échangeables dans l'hectorite.*
Note (*) de Mlle **Rachel Glaeser** et M. **Jacques Mering**, transmise par M. Charles Mauguin.

Le phénomène de « dissimulation » du cation bivalent est observé sur l'hectorite, en accord quantitatif avec les prévisions théoriques.

Le minéral argileux hectorite est un équivalent magnésien de la montmorillonite. Sa formule s'écrit :

$$(Si_8)^{IV}[Mg_{(6-x)}Li_x]^{VI}O_{20}[(OH), F]_4$$
$$\downarrow$$
$$Mx$$

où Mx représente l'équivalent en cations échangeables de la charge négative créée par x substitutions de Li au Mg.

Les propriétés de l'hectorite sont très voisines de celles de la montmorillonite. Les deux minéraux ont une structure en feuillets et tous les deux sont solvatés par l'insertion de couches mono- ou poly-moléculaires d'eau ou encore de molécules organiques polaires.

Les états solvatés sont considérablement *plus stables* dans la montmorillonite saturée de cations *bivalents* que dans la montmorillonite saturée de cations *monovalents* ([1]). La même propriété se retrouve dans l'hectorite.

La structure du feuillet de la montmorillonite ou de l'hectorite explique cet effet de la valence du cation échangeable. En effet, dans cette structure, la neutralisation *locale* des charges négatives (monovalentes), créées par les substitutions isomorphes, n'est possible que pour les cations monovalents. Les cations polyvalents ne réalisent qu'une neutralisation statistique et laissent subsister des excès locaux de charges positives ou négatives. Il en résulte que les cations polyvalents doivent manifester une forte tendance à fuir les positions localisées et à s'incorporer dans la couche de solvatation. Les précisions suivantes nous paraissent utiles :

1° La neutralisation locale est réalisée lorsqu'un cation monovalent se trouve à la distance la plus courte — stériquement possible — d'une substitution Mg → Al (montmorillonite) ou Li → Mg (hectorite). Cette distance minimum se trouve réalisée avec les cations monovalents engagés dans les cavités hexagonales du feuillet, qui se trouvent au voisinage immédiat d'un atome substitué. Cette localisation, correspondant au minimum d'énergie de l'ensemble, est possible pour la totalité des cations monovalents. Ceux-ci doivent s'y maintenir, quel que soit l'état de solvatation du minéral. Il a été montré récemment ([2]) qu'effectivement, dans une montmorillonite hydratée, les cations Na demeurent engagés dans les cavités hexagonales, contrairement à l'opinion courante qui admet leur incorporation dans la couche d'eau.

2° Un cation bivalent ne peut réaliser une neutralisation locale qu'en se plaçant dans les cavités hexagonales qui se trouvent au voisinage immédiat de *deux* atomes substitués. Connaissant le nombre de substitutions (qu'on déduit de la composition chimique du minéral ou de la mesure de la capacité d'échange) et en admettant que ces substitutions sont réparties au hasard, on peut calculer la fraction α de la charge totale neutralisable localement par des cations bivalents [3].

3° Soit un minéral biionique dont la fraction f de la capacité d'échange est saturée par un cation bivalent (par exemple Ca), la fraction $(1-f)$ étant saturée par un cation monovalent (par exemple Na). Il résulte des considérations qui précèdent, que pour toutes les valeurs de f inférieures à α le minéral doit se comporter comme s'il était entièrement saturé de cations monovalents. Cet effet de « dissimulation » du Ca a été quantitativement vérifié dans la montmorillonite [3], [4].

Il nous a paru important d'étendre l'étude de ce phénomène à l'hectorite. Le feuillet de ce minéral diffère de celui de la montmorillonite par sa composition et par sa symétrie. Le calcul du taux critique α est, dans ce cas, plus compliqué que dans le cas de la montmorillonite, parce que les cavités hexagonales sont entourées de trois atomes substituables au lieu de deux. Le mode de ce calcul sera exposé dans une publication ultérieure. Nous n'en donnons ici que les résultats. La figure 1 représente les valeurs de α en fonction de la probabilité de substitutions p ($p = x/6$).

Le travail expérimental a été effectué sur une hectorite de Hector (Californie), minéral homogène (ne contenant pas de montmorillonite) [5]. La capacité d'échange mesurée sur ce minéral est de 0,8 mE/g, ce qui correspond à $x = 0.6$ et $p = 0,1$. La valeur théorique de α est 0,29 (*fig.* 1).

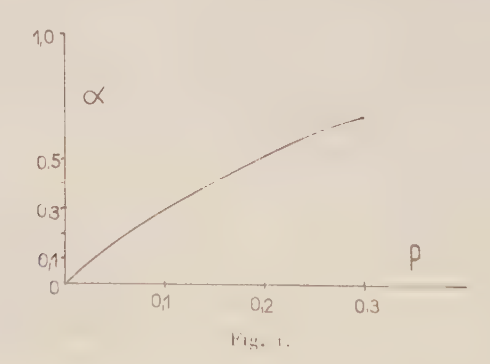


Fig. 1.

Une série d'échantillons d'hectorite bi-ioniques (Na, Ca) de f variant entre 0 et 1 a été préparée en dispersant dans l'eau des mélanges de quantités équivalentes d'hectorite-Na et d'hectorite-Ca. La redistribution homogène des cations se produit en quelques heures. Cette redistribution a été contrôlée à l'aide de diagrammes de rayons X. Les échantillons ont été séchés à l'état

congelé (pour éviter la formation d'agrégats orientés). L'ensemble de la série a été exposé, jusqu'à l'équilibre, dans deux humidités relatives (H. R.) : 5 % et 40 %. Dans H. R. de 5 % l'hectorite-Ca forme un hydrate homogène à une couche moléculaire d'eau ; l'hectorite-Na ne contient pas d'eau entre les feuillets (elle en fixe une certaine quantité à la surface des particules). Dans H. R. de 40 % l'hectorite-Ca forme un hydrate homogène à deux couches et l'hectorite-Na forme un hydrate homogène à une couche. Les courbes de la figure 2 donnent les taux d'eau retenus, *en fonction de f*, pour les deux humidités relatives.

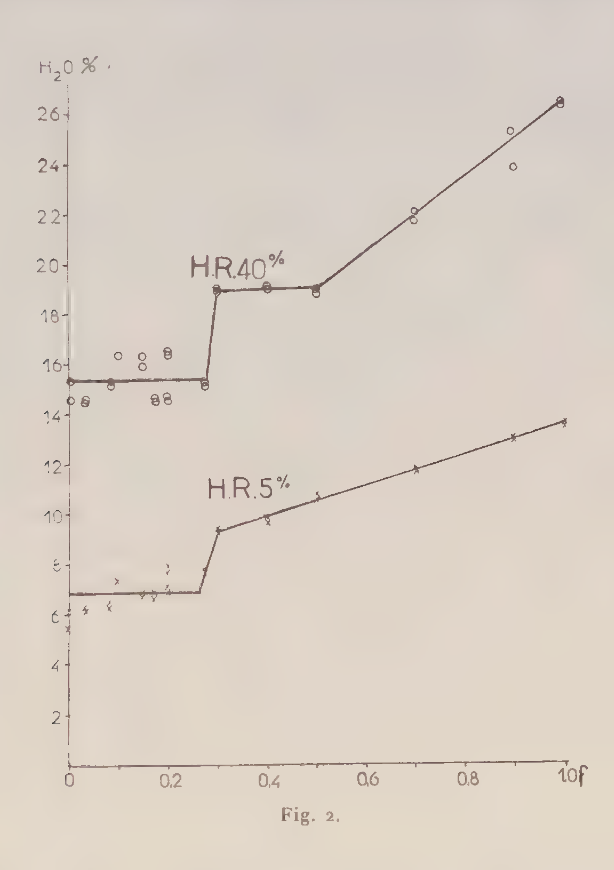


Fig. 2.

On remarque, qu'aux erreurs d'expériences près, l'état d'hydratation demeure constant pour $f < 0{,}3$ et qu'à cette valeur critique se situe une discontinuité nette. L'accord entre la valeur critique de f et la valeur calculée de α est très bon.

Ainsi se trouve confirmée la validité générale de notre conception du rôle joué par la distribution des charges dans les minéraux argileux.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) R. Glaeser, *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 39, 1954, 1er fasc.

(2) H. Pezerat et J. Mering, *Clay Minerals Bull.*, Londres, 1957, (sous presse).

([3]) J. Mering et R. Glaeser, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1954, p. 519-530.
([4]) R. Glaeser et J. Mering, *Clay Minerals Bull.*, 2, n° 12, Londres 1954.
([5]) Don du Docteur J. W. Jordan (Baroid Sales Divisions, Houston, Texas).

(Laboratoire Central des Services chimiques de l'État, Paris.)

CRISTALLOGÉNIE. — *Procédé de fabrication de monocristaux de sulfure de cadmium.* Note de M. **Pierre Peironet**, M[lle] **Huguette Fouché** et M. **Michel Martineau**, transmise par M. Charles Mauguin.

On expose une méthode simple permettant d'obtenir, dans une enceinte entièrement close, des monocristaux de sulfure de cadmium, à partir du produit amorphe. Ces cristaux, convenablement traités thermiquement, manifestent des propriétés photoconductrices semblables et reproductibles.

En vue de systématiser l'étude des propriétés photoconductrices du sulfure de cadmium, nous avons cherché à préparer un grand nombre de monocristaux de pureté chimique et de structure semblables, à partir de S Cd amorphe obtenu par voie humide.

Une certaine expérience des méthodes décrites par plusieurs auteurs, nous a montré, entre autres inconvénients, ceux qui pouvaient résulter de l'emploi d'un courant gazeux pour entraîner les vapeurs de S Cd sublimé vers la zone de cristallisation : il est, par exemple, difficile d'éviter une certaine turbulence, même après un chauffage préliminaire du gaz d'entraînement utilisé, et cette turbulence ne va pas sans modification des conditions de sursaturation au voisinage des cristaux en croissance.

Notre but est d'obtenir que ces conditions de sursaturation soient rigoureusement définies et identiques pour l'ensemble des cristaux produits au cours d'une même opération. Les méthodes en tube scellé ([1]) nous ont paru particulièrement intéressantes dans leur principe mais délicates dans leur application. Nous avons cherché à nous en rapprocher par un procédé différent.

Nous avons utilisé une enceinte allongée verticalement, pourvue d'un dispositif de thermorégulation externe. Un disque de quartz poli ne laissant qu'un jeu minime entre ses bords et la paroi de l'enceinte y délimite une zone Z comprise entre le fond, où règne la température maxima (θ_{sub}), et l'isotherme θ_d ($\theta_d = \theta_{sub} - \varepsilon$, ε représente un écart de quelques degrés).

Le four, à trois enroulements indépendants convenablement shuntés, permet, le long de son axe, une répartition des températures telle que, pour un ε déterminé on puisse choisir le volume optimum de la zone Z.

L'opération s'effectue sous pression normale, dans une atmosphère non oxydante dont la densité est très inférieure à celle des vapeurs de S Cd.

Nous admettons, avec notre dispositif, que :

a. les courants de convection sont négligeables dans la zone Z;

b. le déplacement des vapeurs de S Cd s'effectue essentiellement par diffusion moléculaire;

c. après le début de la sublimation, la tension de vapeur de S Cd au voisinage du disque (paroi froide) est suffisante pour qu'un petit nombre de germes s'y créent;

d. ces germes croissent avec leur base 00.1 parallèle à la paroi froide, deviennent jointifs, et leur croissance se continue le long de l'axe sénaire [2].

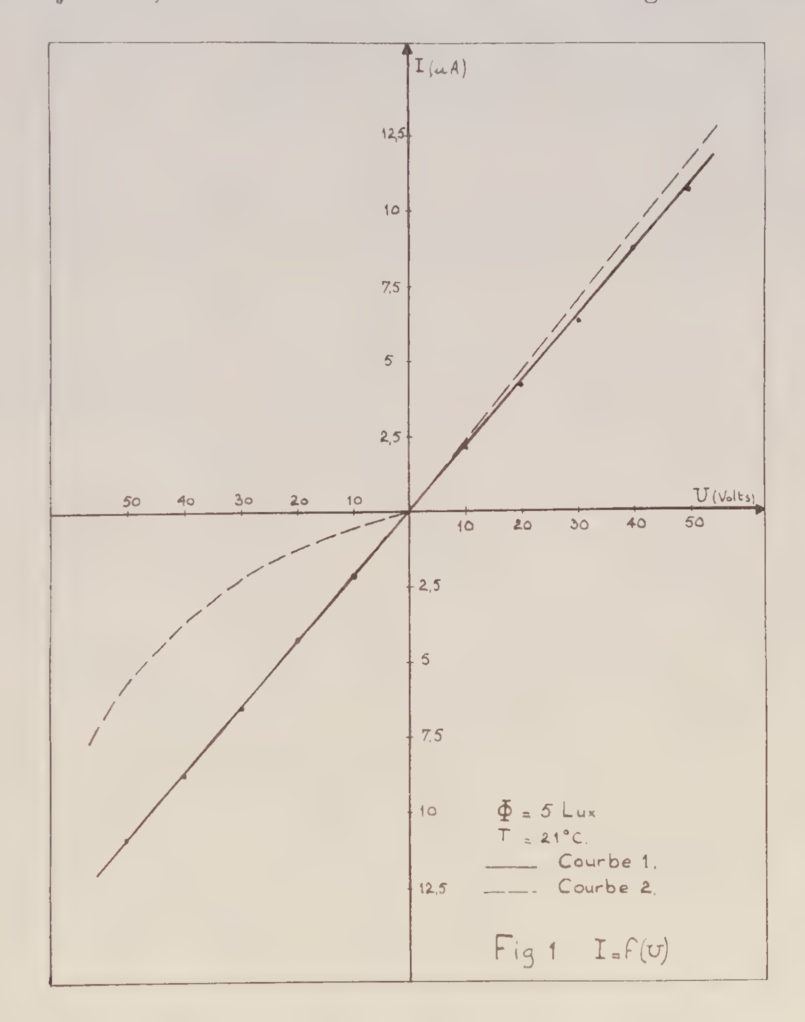


Fig 1 I = f(U)

Un traitement thermique stabilise les cristaux et répartit les éléments étrangers.

L'étude des propriétés photoconductrices de ces monocristaux a été effectuée en lumière blanche, à température constante. Avec des électrodes d'indium, réalisant des contacts ohmiques, la courbe représentative du photocourant en fonction de la tension appliquée, $I = f(u)$, obtenue

sous un éclairement de 5 lx (*fig.* 1, courbe 1), met en évidence la linéarité de la photoréponse. En utilisant des électrodes mixtes or-indium, on assiste à un effet de redressement (*fig.* 1, courbe 2) dû à la barrière de potentiel au contact or-cristal; sur la partie positive des deux courbes de la figure 1, on voit que les caractéristiques $I = f(u)$ sont identiques à 10 % près.

De plus, les résultats que donnent plusieurs cellules montées avec des contacts ohmiques sont reproductibles : les écarts ne dépassent pas 5 % de la valeur moyenne.

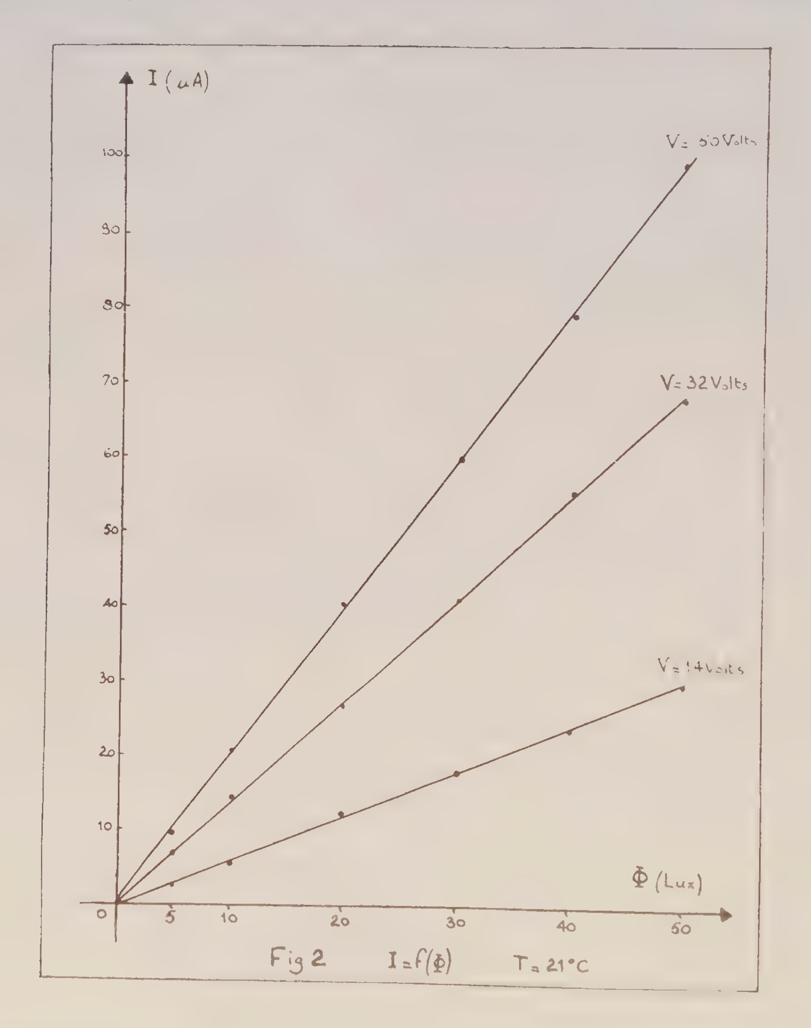


Fig 2 $I = f(\Phi)$ T = 21°C

Les courbes $I = f(\Phi)$, exprimant la valeur du photocourant en fonction de l'éclairement, caractérisent, pour trois tensions différentes, la sensibilité de la cellule monocristalline à la lumière blanche (*fig.* 2). Les résultats supportent très bien la comparaison avec ceux que signalent plusieurs auteurs.

Vu l'importance du nombre de cristaux obtenus au cours d'une même

fabrication, cristaux que nous considérons tous identiques, nous sommes en mesure d'étudier l'évolution de leurs propriétés après des traitements très divers, et d'attribuer les modifications de ces propriétés aux seuls traitements subis par les échantillons.

(1) S. J. Czyzak, D. J. Craig, C. E. Mc Cain et D. C. Reynolds, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 932.
(2) E. Grillot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 779.

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension vers l'Équateur des faciès du Gondwana brésilien.* Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Pierre Pruvost.

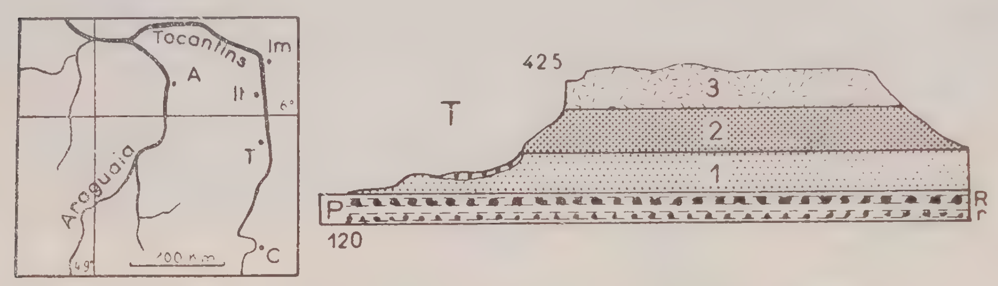
En bordure de la dépression sédimentaire de l'Amazone, on retrouve au Nord du bouclier brésilien les formations de Gondwana, seulement classiques jusqu'à présent sur son pourtour sud. Au Nord, toutefois, il n'y a pas de charbon exploitable dans le Permien, mais seulement des niveaux de bois silicifiés, et ce Permien deviendrait salifère au centre de la dépression de l'Amazone.

Les plateaux cristallins ou métamorphiques très altérés du bouclier brésilien sont bordés vers le Nord par une chaîne formée de longs plis parallèles, qui paraît calédonienne, car elle est elle-même bordée au Nord de Dévonien marin discordant, presque horizontal. Fossilifère (notamment dans la région de Pôrto Nacional), ce Dévonien plonge d'une manière insensible vers la dépression équatoriale de l'Amazone au Nord et, en continuant dans cette direction, on traverse des formations de plus en plus récentes qui le surmontent en concordance. On sait maintenant qu'elles comprennent du Carbonifère marin, W. Kegel ayant récolté et déterminé en 1952 une faune à gastropodes, lamellibranches et brachiopodes du Carbonifère supérieur (formation *Piauí* des Brésiliens) le long des berges du Rio Araguaia, en amont et en aval d'Araguatins. Cette faune avait déjà été vue en 1938 par Romeu Fleury (1).

Après le Carbonifère, la mer s'est retirée définitivement du bassin de l'Amazone, et les formations postérieures sont continentales. Celles-ci sont déjà reconnues, et elles sont même représentées, d'une façon schématique à vrai dire, sur les cartes géologiques existantes, mais personne à ma connaissance n'a signalé qu'on pouvait y retrouver les faciès du Gondwana, si classiques au Sud du bouclier brésilien.

Le Rio Tocantins, qui prend sa source vers le 15e parallèle austral, dans le bouclier brésilien, et qui a une embouchure commune avec l'Amazone près de l'Équateur, dans les formations alluviales tertiaires et quaternaires, forme une voie de communication naturelle — bien que la navigation y soit dangereuse et pas toujours possible —, qui permet de lever une coupe de toute la série stratigraphique surmontant l'Archéen au

Nord. Le long du Rio Tocantins, le Permien commence en amont de Carolina. Il a été exploré par un sondage de reconnaissance de la « *Petrobras* », une compagnie pétrolière, qui a profité de la voie d'accès offerte par le Rio Tocantins pour examiner en bordure de la cuvette sédimentaire de l'Amazone les formations constituant le fond même de cette cuvette, comme je devais le faire en 1957. Le sondage a été implanté au sommet d'un anticlinal, sur lequel est construit le bourg de Carolina. Cet anticlinal est peu prononcé, car toutes ces formations sont très voisines de l'horizontale.



A gauche, croquis de situation : A, Araguatins; C, Carolina; Im, Imperatriz; It, Itaguatins; T, Tocantinópolis.

A droite, coupe du *Morro do Chapeu* (le Mont du Chapeau), près de Carolina : P, Permien; R, niveau à gros rognons de silex; *r*, niveau à petits rognons de silex; T, Trias; 1, sable; 2, grès tendre; 3, grès dur à stratifications entrecroisées. (Les formes du terrain sont restituées d'après des photographies. Les cotes, mesurées à l'altimètre, renseignent sur l'épaisseur des couches, mais elles ne donnent pas l'altitude vraie, car elles n'ont pu être raccordées à un niveau de référence.)

Le sondage a rencontré des lits de bitumes analogues à ceux du Permien classique du Gondwana méridional. Mais les épaisses couches de charbon du Sud manquent totalement — ce qui constitue la différence essentielle entre les deux faciès — et les débris végétaux, très abondants d'ailleurs, sont silicifiés, au lieu d'avoir été tranformés en charbon. Plus abondants dans certains niveaux, ils forment des lits de rognons, qui peuvent être jointifs et donner naissance à d'énormes blocs de silex, de plusieurs centaines de kilogrammes. J'ai ramené quelques échantillons, et notamment un *Psaronius*, qui sont en cours d'étude.

Comme dans le Sud, les formations supérieures ont exactement le faciès désertique du Trias de Beaufort, avec des stratifications entrecroisées, des ripple-marks, etc. Jusqu'à présent on n'y a pas trouvé de faune. Elles forment des buttes-témoins au-dessus du Permien, et près de Carolina, la coupe simplifiée est la suivante, de bas en haut :

Permien (base ?); 60 m d'alternances d'argiles versicolores, d'argiles gréseuses, et de grès tendres, avec deux couches principales à rognons de silex et de rares débris végétaux ferrugineux ou charbonneux.

Trias : 85 m de sable; 85 m de grès tendre avec des niveaux à galets de quartz; 75 m de grès durs à stratifications entrecroisées.

Il n'y a guère de passages latéraux de faciès, et la dalle terminale de grès dur, notamment, est très constante.

Le long du Rio Tocantins, la dalle de basalte post-triasique commence, après une faille, à quelques kilomètres en amont de Tocantinópolis; elle occupe une dépression secondaire et elle disparaît entre Itaguatins et Imperatriz, à la faveur d'un relèvement limité par des failles, qui ramène le Trias à l'affleurement. Alors que dans le Sud la dalle de basalte, épaisse de 1000 m, est formée de plusieurs coulées, distinguables parce qu'elles ont chacune à leur sommet un niveau orbiculaire, il n'y a eu ici qu'une seule coulée, épaisse seulement d'une vingtaine de mètres, dont le sommet est constitué du même basalte orbiculaire.

Plus près de l'Équateur, les sondages ont plusieurs fois traversé dans le cœur du bassin de l'Amazone des couches salifères azoïques, interstratifiées de laves vertes (qui ne sont pas exactement des basaltes), souvent attribuées au Carbonifère. En fait, il s'agit très probablement de Permien, puisqu'un peu au Sud le Carbonifère supérieur est encore marin. Si ce Permien salifère n'était pas recouvert par les formations fluviatiles plus récentes du Bassin de l'Amazone, on verrait, en somme, à cet endroit du monde le passage du faciès continental de Gondwana au faciès du Zechstein, remplissant une dépression occupée aujourd'hui par la vallée de l'Amazone. Il est d'ailleurs possible qu'on trouve plus tard des affleurements montrant effectivement les deux faciès, car les argiles versicolores de Carolina annoncent déjà le passage de l'un à l'autre et tous les affleurements de ces régions ne sont pas encore connus.

(1) W. Kegel, *Notas preliminares e estudos*, n° 5, Division de Géologie du Département National de la Production Minérale, Rio de Janeiro, 1952.

(*Laboratoire de Géologie de l'Institut des Hautes Études de Tunis.*)

GÉOLOGIE. — *Observations sur la commissure entre le Cantal occidental, le Mont-Dore et le Cézallier et sur le volcanisme qui la jalonne.* Note de Mme **Yvonne Boisse de Black du Chouchet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

J'entends par Cantal occidental la partie du massif volcanique comprise entre les vallées de la Cère et de l'Allagnon, la vallée de la Grande Rhue et le chenal houiller. Cet espace donne un triangle dont la pointe est dirigée vers le Nord-Ouest et la base du Nord-Est au Sud-Ouest. Celle-ci a 66 km de Pers à Neussargues, le côté Nord 60 km de Teldès (près de Saint-Pierre) à Neussargues, le côté Ouest 58 km de Teldès à Pers; ce côté est limité par le chenal houiller, les autres faces sont également bornées par des accidents qui ont été peu mis en évidence, bien que certaines de leurs parties soient connues.

C'est ainsi que les vallées opposées de la Cère et de l'Allagnon sont des vallées structurales traversées par des failles longitudinales et transversales. Leur emplacement est souvent difficile à préciser et à suivre, soit qu'elles soient masquées par des alluvions ou des dépôts glaciaires, soit qu'elles disparaissent sous les formations volcaniques.

Le fossé oligocène a été lui-même faillé en échelons relevant l'Oligocène à des altitudes de plus en plus élevées à mesure qu'on se rapproche du Col du Lioran et l'abaissant sur la face opposée en direction de Neussargues.

Sur l'autre face du triangle considéré, de Neussargues à Bort, qui n'est autre que la zone déprimée entre le Cantal, le Mont-Dore et le Cézallier empruntée par le chemin de fer, l'examen du terrain m'a permis de constater que la faille de Joursac prolonge vers le Nord-Ouest la faille vulcanisée bordière de la Margeride. Dans l'alignement de cette fracture, on trouve, approximativement dans la même direction : les volcans de Laval, à 1500 m à l'Ouest de Joursac, de Mouret, entre Allanche et Chalinargues, de Prades, entre Allanche et Marcenat, enfin de Roche Pointue dans la basse vallée de la Santoire, non loin du confluent de cette rivière avec la Rhue. Les deux premiers de ces volcans ont donné une masse énorme de coulées et de projections qui masquent le substratum et qui sont enchevêtrées avec les laves descendues du Cézallier.

De nouveau à partir des environs de Lugarde, il est possible d'observer le rebord cristallin du Cantal. Celui-ci est composé de migmatites qui affleurent sous le plateau basaltique en tranches effondrées, entre lesquelles coulent des petits ruisseaux, parallèles à la Grande Rhue dans leur partie supérieure, mais qui se tiennent à 80 ou 100 m plus haut. Certaines de ces dépressions sont recouvertes de dépôts glaciaires (moraine de fond de Pierrelaigue).

Ces effondrements affectent non seulement le substratum cristallin, mais aussi le bord du plateau basaltique interposé entre la Santoire et la Grolle; c'est ainsi que se sont formés les fameux labyrinthes de Laqueirie. Près de cette localité, de larges bandes de coulées de basalte se sont effondrées sur place, maintenant leurs prismes en position verticale. Entre ces tranches affaissées, se sont établis de véritables dédales, larges parfois de 2 ou 3 m seulement, limités par des parois de 15 ou 20 m de haut. En poursuivant vers l'Ouest, ces effondrements n'affectent plus que les migmatites, mais restent très visibles dans la topographie sur tout le flanc Sud de la Grande Rhue jusqu'à Embort. Ils sont suivis par le ruisseau de Saint-Amandin sur 1 km en aval de ce village, par la dépression qu'emprunte la route de Coinde à la R. N. 678, enfin par le ruisseau de la Forêt d'Algère qui conflue avec la Grande Rhue près de Vaussaire; on en a une vue d'ensemble particulièrement frappante sur les photographies d'avion de cette région.

Les roches prélevées au passage de ces failles sont écrasées; les quartz sont à extinction roulante, les feldspaths brisés, des zones fissurées à minéraux de remplissage cristallisés secondairement les traversent. D'autres faits parlent encore à l'appui de la présence d'un ou de plusieurs accidents le long des parties affaissées ou dans les fonds : la mofette de Saint-Amandin, et les sources de thalweg de la Grande Rhue, entre Coinde et Vaussaire.

Le sens du rejet de ces accidents se fait vers le Nord-Est, alors que, entre Lugarde et Embort dans la Margeride, la faille bordière regarde vers le Sud-Ouest; mais plus à l'Ouest, sur le plateau de Champagnac-les-Mines, le sens du rejet est de nouveau Sud-Ouest.

Entre Embort et Bort, la région a été complètement déblayée et érodée par la coalescence d'importants glaciers en provenance du Cantal ou du Mont-Dore, il n'y a plus trace d'accidents dans la topographie, ni de volcanisme. Il faut aller à 3,500 km plus au Sud pour retrouver un accident de même direction que ceux qui bordent la Grande Rhue entre le confluent de la Santoire et Embort. C'est l'accident vulcanisé du Soulou, jalonné par le volcan basaltique du sommet 1005, les pointements de trachyte et de projections de Saint-Étienne-Chomeil et la masse des phonolithes d'Urlande.

La vallée du Soulou conflue vers Chayssac avec la Grande Rhue, après avoir délaissé sur sa rive gauche une vallée qu'il empruntait autrefois entre Chayssac et Madie, vallée de même direction que le cours de la Dordogne entre Madie et Teldès.

Notons enfin que les berges de la Dordogne sont mylonitisées sur la rive droite, sous Chantery, sur 500 m en direction Est-Ouest, juste en face du confluent de la Rhue avec cette rivière, comme l'a indiqué J. Letourneur [1]. Enfin le bord du plateau de Champagnac-les-Mines porte une série de sommets basaltiques (cotes 670, 671, 688), et un affleurement de phonolithe près de Moussoulès, non figuré sur la carte géologique, sommets alignés parallèlement à la Dordogne. Ils limitent au Sud une zone déprimée par rapport au plateau voisin, de 500 m de large, dans laquelle l'Oligocène est effondré. Cette dépression est drainée par un ruisseau. Les sommets basaltiques paraissent jalonner une fissure ou une faille, car sur leur face Sud le basalte repose directement sur l'Oligocène, tandis que sur leur face Nord, il est superposé au granite; enfin, un autre argument en faveur de la présence d'accidents sur ce plateau est la mylonitisation des granites, observée par J. Letourneur. Il est remarquable que ce soit juste au débouché de la vallée morte de Chayssac (encombrée de dépôts glaciaires), près de la cote 435, que la faille parallèle au chenal houiller affectant le socle ancien, de Saint-Sauves au voisinage de Vendes, croise l'accident de direction hercynienne que je décris. Leur présence dans cette région a certainement favorisé l'affouillement du vaste bassin

de faible altitude qui s'étend entre Bort et Saignes, dans lequel ont coalescé les glaciers issus du Mont-Dore et du Cantal.

En résumé, sur les 60 km qui séparent Neussargues de Teldès, j'ai observé sur 35 km, de Lugarde à Teldès, des traces d'accidents dans le socle granitique ou gneissique, tous de même direction Ouest-Nord-Ouest. Dans les parties où l'observation du socle est impossible, c'est-à-dire sur environ 25 km, des volcans autonomes jalonnent la commissure entre le Cézallier et le Cantal.

La caractéristique de ces accidents est leur multiplicité; ils s'étalent en bordure Nord du Cantal sur 3,500 km environ et se décomposent en plusieurs fractures parallèles abaissant les plateaux bordiers, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre.

Toutes ces observations me paraissent assez concordantes pour que j'en conclue que la faille de la Margeride se prolonge vers l'Ouest jusqu'aux environs de Bort, donnant au Cantal occidental une limite tectonique bien définie et une importance majeure à cet accident long de 110 km.

(1) *Le grand sillon houiller du Plateau central français* (*pl.* II, *fig.* F), Ch. Béranger, 1953.
(2) Y. Boisse de Black du Chouchet, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, n° 7, avril 1953, p. 110.
(3) J. Roux, *Rev. Haute-Auvergne*, 35, janvier-décembre 1956, p. 68.

(Laboratoire de Géographie Physique, Faculté des Sciences, Paris.)

PALÉONTOLOGIE. — *Le problème des Anancoïdes.* Note (*) de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**, présentée par M. Jean Piveteau.

La découverte de quelques formes d'*Anancus* en Andalousie et en Catalogne fournit l'occasion d'étudier l'origine de ce Mastodonte brévirostre probablement africain dont les migrations se sont effectuées simultanément vers l'Est et l'Ouest.

Au cours de la révision des Mastodontes néogènes de l'Espagne, nous avons étudié quelques molaires de formes anancoïdes, probablement pliocènes. Trois d'entre elles proviennent de la région andalouse dont l'âge des gisements est encore assez mal fixé. Ce sont :

Anancus arvernensis d'Alcoy (Pliocène inférieur);

Anancus arvernensis brevirostris d'Alfacar;

Pentalophodon sivalensis d'Alfacar.

Il convient d'y ajouter *Anancus arvernensis* trouvé dans le petit bassin de l'Ampurdan, au Nord de la Catalogne, dont l'âge serait à placer soit au sommet du Pontien, soit au début du Pliocène. Il semble donc que, dès le Pliocène inférieur, le groupe des Anancoïdes ait été largement représenté dans la péninsule ibérique.

On sait que ces Mastodontes brévirostres sont caractérisés par le décalage

et la disposition en chevrons des éléments pré-trites et post-trites des dents jugales. Ils occupent durant le Pliocène, de très larges espaces, tant en Europe centrale et occidentale qu'en Asie (Indes, Chine).

En 1917, C. Schlesinger [1] les avait fait dériver de *Tetralophodon longirostris* dont certains exemplaires du Pliocène inférieur de Basse-Autriche présentent de nombreux traits de décalage anancoïde. Son argumentation a été tout récemment reprise par H. Zapfe [2] qui a étudié un crâne de Mastodonte tétralophodonte du Pliocène inférieur de Basse-Autriche et relevé un certain nombre de caractères intéressants :

1° absence d'incives inférieures;

2° alternance (peu accusée) des éléments des molaires;

3° mandibule à branches horizontales peu ouvertes et symphyse en forme de bec;

4° défenses supérieures droites et presque parallèles.

Bien que la plupart de ces caractères soient plus proches de *Tetralophodon longirostris* que d'*Anancus*, il est, pour l'auteur, logique de faire de ce crâne une forme de transition *longirostris-arvernensis*.

Ces arguments ne nous ont pas paru contraignants : le seul qui ait une valeur probante est la disposition anancoïde des éléments des molaires; mais elle est peu accusée et elle se rencontre dans de nombreux groupes, comme nous avons eu l'occasion de le montrer [3], [4]. D'autre part, les dents de lait et les prémolaires d'*A. arvernensis* sont cannelées verticalement, donnant à l'usure des replis ptycoïdes, alors que les mêmes dents sont recouvertes par un émail lisse chez *T. longirostris*. Enfin, la variété primitive *brevirostris* d'*A. arvernensis* possède une bande d'émail sur les défenses supérieures, caractère étranger à *T. longirostris* et aux formes autrichiennes dites de passage.

D'ailleurs, l'opinion de Schlesinger avait été infirmée à deux reprises. En 1936, Osborn [5] avait fait remarquer que *Anancus properimensis* du Miocène supérieur de l'Inde était antérieur aux formes de Basse-Autriche. Mais surtout, en 1945, C. Arambourg [6] avait déterminé *Protanancus macinnesi* du Miocène de lac Victoria, d'architecture lophodonte et de type nettement anancoïde. Il paraît hors de doute qu'il dérive de *Trilophodon angustidens kisunuensis* qui se trouve en grand nombre dans le même gisement et qui présente avec lui de nombreuses ressemblances morphologiques. C'est donc bien cette forme qui paraît être l'ancêtre des *Anancus* véritables; la seule difficulté réside dans la trilophodontie de l'espèce, mais elle n'est pas insurmontable, puisque la dérivation des Tétralophodontes à partir des Trilophodontes paraît indiscutable.

La répartition géographique des Anancoïdes avait incité Arambourg [6] à esquisser une division en deux rameaux : l'un exclusivement européen et à dents brachyodontes, l'autre africano-asiatique (avec une forme

européenne) à dents sub-hypsodontes. L'examen attentif des pièces étudiées ne permet pas de pousser cette distinction au-delà des limites fixées par son auteur. Il est vraisemblable que le genre *Anancus* est monophylétique, originaire d'Afrique centrale, et que les deux courants de migration ont leur origine dans le seul genre *Protanancus* africain.

Quant au peuplement de l'Espagne — et très particulièrement de l'Andalousie — dès le Pliocène inférieur, il est probable qu'il s'est effectué par l'Afrique septentrionale où l'on connaît *Anancus osiris* dans le Pliocène inférieur de l'Égypte et le Villafranchien de l'Algérie et du Maroc, et *Pentalophodon sivalensis* dans le désert du Sahabi en Cyrénaïque (Miocène moyen à Pliocène supérieur) [7].

(*) Séance du 10 février 1958.
(1) G. Schlesinger, *Denk. naturhist. Hofmus.*, 1, Wien, 1917, p. 124-128.
(2) H. Zapfe, *Neues Jb. Geol. Paläontol. Abh.*, 104, (3), Stuttgart, 1957, p. 382-406.
(3) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 428.
(4) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1750.
(5) H. F. Osborn, *Amer. Mus. Nat. Hist.*, New-York, 1936, p. 638 et 647.
(6) C. Arambourg, *Bull. Soc. géol. France*, (5), 15, 1945, p. 479-495.
(7) C. Petrocchi, *A. C. Ac. nat. del XL*, 4, (4-5), Roma, 1953, p. 44-54.

ÉCOLOGIE. — *Écologie des sables intercotidaux et traduction approximative des données granulométriques en nombres de grains.* Note de M. **Marcel Prenant**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les recherches granulométriques sur les sables on peut employer, outre les graphiques pondéraux, des graphiques bilogarithmiques représentant, en ordre de grandeur, les nombres de grains en fonction des ouvertures de mailles. Cette représentation touche à plusieurs propriétés importantes en écologie, et se montre cohérente pour un vaste ensemble de plages bretonnes.

Dans les études écologiques sur les sables marins on transpose d'habitude, plus qu'on ne les adapte, les méthodes granulométriques des sédimentologues. Or, les besoins des deux disciplines diffèrent dès la récolte et le traitement des sédiments. De même bien des représentations graphiques et des paramètres en usage sont d'interprétation difficile en écologie. Aussi ai-je été amené, d'abord [1] à me servir d'une représentation peu employée, puis à tenter d'évaluer de façon approchée le nombre n de grains contenu dans une fraction de tamisage.

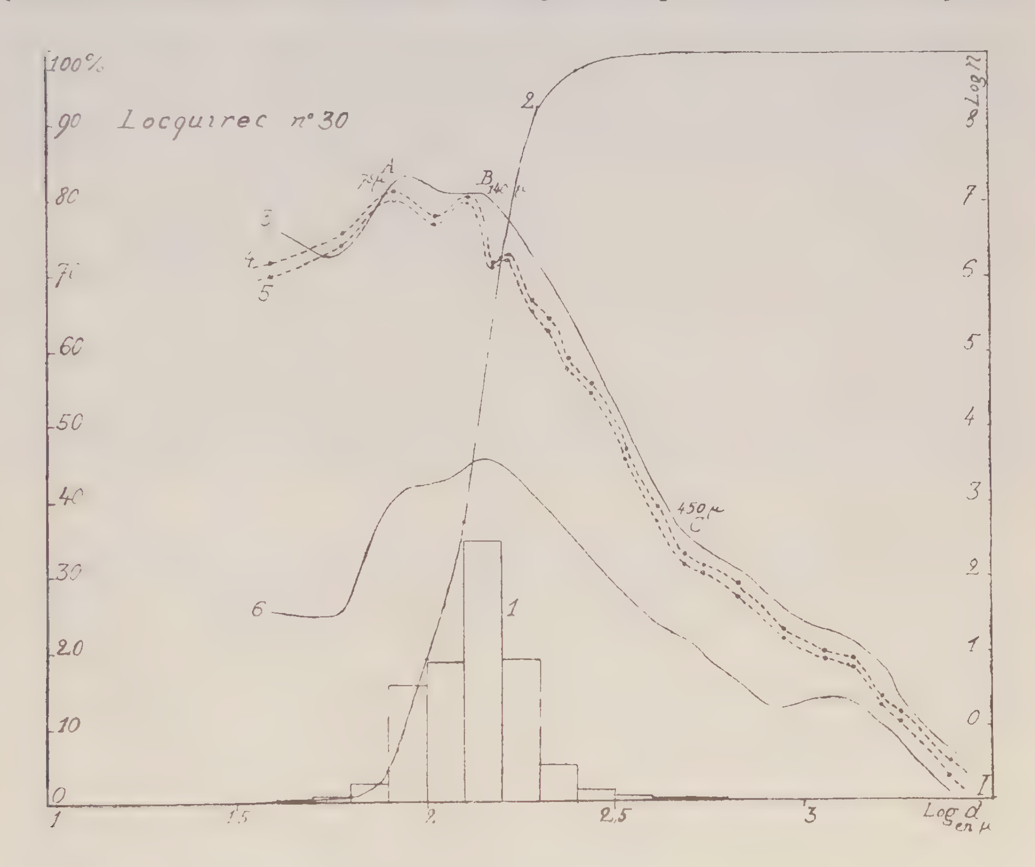
Soit p grammes la masse (rapportée à 100 g du sable sec) retenue entre deux tamis dont les mailles mesurent respectivement d_1 et d_2 cm ($d_1 > d_2$). Chaque grain admet trois diamètres principaux rectangulaires inégaux, et le refus sur une maille est déterminé en principe par le diamètre intermédiaire, qui est donc compris entre d_1 et d_2. Pour une échelle de tamis assez serrée (condition indis-

pensable) et des grains assez nombreux, on peut considérer dans la masse p une moyenne des diamètres intermédiaires, voisine de $\sqrt{d_1 d_2}$.

Supposons provisoirement les grains presque sphériques et de même densité σ. Le diamètre moyen des sphères à considérer sera $c\sqrt{d_1 d_2}$, c étant un coefficient de forme, tel que ces sphères aient même masse que le grain réel moyen. On a

$$n = \frac{6}{\pi}\,\frac{1}{c^3\sigma}(d_1 d_2)^{-\frac{3}{2}}p.$$

Dans les granulométries courantes, n peut varier de 0 à 10^8, et il est indispensable d'utiliser des coordonnées bilogarithmiques. Dans le cas simple où



l'on suppose les grains purement quartzeux ($\sigma = 2,65$) et à peu près sphériques ($c = 1$) :

$$\log n \equiv \bar{1},85775 - \frac{3}{2}(\log d_1 + \log d_2) + \log p.$$

La somme des deux premiers termes ne dépend que des tamis et peut être calculée une fois pour toutes pour chacun d'eux. On a $\log n$ par une addition dès que le tamisage a donné $\log p$.

La formule se simplifie si, dans la série de tamis, les ouvertures de mailles varient en progression géométrique de raison r. Ainsi, avec la série AFNOR ($r=1,26$), dont nous disposions :

$$\log n = \bar{1},70720 - 3\log d_2 + \log p.$$

Si au contraire les mailles varient sans régularité, on sait qu'il faut faire sur p une correction en fonction de leur intervalle. Pour des raisons qui seront discutées ailleurs, j'ai choisi celle qu'a adoptée Bagnold ([2]), en divisant p par d_1/d_2. Dans la série de tamis de ce type, utilisée à la Station biologique de Roscoff, d_1/d_2 variait de 1,08 à 1,67, mais je me suis servi souvent aussi pour contrôle sur les mêmes échantillons, de la série AFNOR ($r=1,26$).

A titre d'exemple, le graphique ci-contre figure pour un même échantillon de sable fin (Locquirec n° 30) : 1° l'histogramme de fréquence, et 2° la courbe cumulative (en coordonnées semi-logarithmiques), établis sur tamis AFNOR; 3° la courbe bilogarithmique en n correspondante; et en outre les courbes bilogarithmiques en n établies d'après l'autre série de tamis, l'une 4° sans correction de p, l'autre 5° avec correction de Bagnold.

Abstraction faite des éléments très fins ($< 60\,\mu$), dont le tamisage à sec est incertain et le grain mal défini, les trois courbes en n ont même allure. Elles ont notamment une sorte de palier AB entre 75 et 140 μ environ, et une portion rectiligne BC, de pente — 8 environ, entre 140 et 450 μ. Le palier AB et la portion adjacente de BC présentent des irrégularités dont la valeur doit être discutée, mais qui pour la plupart se correspondent en position dans les trois courbes et ne sont donc pas artificielles en ce cas, mais expriment des propriétés du sédiment.

Les sables intercotidaux bretons donnent très souvent des courbes en n analogues. Une plage est généralement caractérisée par la position en abscisses du maximum ou du palier maximum AB : ceci, même pour des niveaux très différents et des aspects très divers des sédiments (y compris leur granulométrie pondérale). Mais cette position varie d'une plage à l'autre, ainsi que l'étendue du palier, dans un intervalle qui n'excède guère celui de 75 à 300 μ. Ceci permet d'interpréter les situations préférentielles précédemment signalées ([1]) pour les maxima des histogrammes.

Si les grains ne sont pas quartzeux, mais par exemple calcitiques ($\sigma = 2,72$), on a affaire à une portion de courbe dont les ordonnées sont uniformément réduites de 0,011 environ, ce qui est à peu près insensible; pour que l'écart soit important il faut une accumulation de minéraux lourds. Si les grains sont éloignés de la forme sphérique, c s'écarte de 1, et la discussion de cas précis montre qu'en général (mais pas toujours), il est plus petit, ce qui augmente les ordonnées de façon parfois très sensible (0,5 par exemple). On retrouve le fait connu qu'en de telles questions la forme importe plus que la densité, mais moins que la dimension des grains; si bien que l'accumulation d'éléments

aberrants (minéraux lourds, micas, fragments coquilliers, piquants d'*Échinocardium*, etc.) dans certaines fractions de tamisage n'entraîne que des irrégularités de la courbe, sans changer beaucoup son allure générale. Les courbes présentées ici montrent à leur extrémité droite de telles irrégularités, dues surtout à l'abondance de fragments coquilliers de forme complexe.

L'écart entre les courbes 3, 4 et 5 suffit à montrer que l'évaluation du nombre de grains n'aboutit qu'à un ordre de grandeur. Ce type de courbes est utile cependant pour l'écologiste parce qu'il permet d'accéder plus ou moins directement à des grandeurs concrètes telles que surfaces, espaces vides et porosité, pénétrabilité, etc. D'autre part, les résultats obtenus se montrent cohérents sur un vaste ensemble de plages bretonnes et peuvent être systématisés assez facilement. Enfin les courbes en question mettent bien en évidence la dissymétrie foncière des distributions granulométriques, déjà soulignée par Bagnold, à l'aide d'une représentation que nous avons donnée aussi pour l'exemple présent (courbe 6 du graphique).

(1) *Comptes rendus*, 241, 1956, p. 1062.

(2) R. A. Bagnold, *The physic of blown sand and desert dunes*, Methuen, Londres, 1954.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phosphorylation oxydative par les fractions mitochondriales de racines et de feuilles.* Note de M. **Gaston Ducet**, Mlles **Geneviève Vandewale** et **Myriam Shealtiel**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La fraction mitochondriale des feuilles et racines de Pois et des racines de Blé estérifie le phosphore minéral pendant l'oxydation du succinate. Celle qui est isolée de racines d'Orge n'a que très peu d'activité phosphorylante. Après broyage d'un mélange de feuilles de Pois et de racines d'Orge, la phosphorylation oxydative de la fraction mitochondriale est inférieure à celle des feuilles.

Lors d'études sur la respiration des racines en liaison avec l'absorption des éléments minéraux, nous avons séparé la fraction mitochondriale par centrifugation fractionnée. La microscopie en contraste de phase montre des préparations assez homogènes, contenant des particules sphériques, de diamètre variant de 0,5 à 1,5 μ, la majorité ayant sensiblement 1 μ. Le milieu de broyage est le même que celui utilisé pour la préparation des mitochondries de tissus animaux : saccharose 0,5 M et versène 0,005 M, pH 7,4. Les racines et les feuilles sont broyées au mortier, en neutralisant avec du tris M (1) ajouté en cours de broyage pour maintenir le pH entre 7,2 et 7,4. La fraction mitochondriale, sédimentée entre 1000 et 10 000 g, est lavée dans la même solution que celle utilisée pour le broyage, puis centrifugée de nouveau à 10 000 g. L'ensemble des opérations préparatives est conduit de manière à maintenir la température

entre 0 et + 4° C. La fraction mitochondriale est finalement mise en suspension dans du saccharose 0,5 M.

L'oxydation est suivie à l'appareil de Warburg, à 20° C. Les fioles contiennent pour un volume total de 3 ml, en μM : tampon phosphate pH 7,4 (30); Cl_2Mg (20); FNa (30); ATP (5); Tris pH 7,4 (40); glucose (100); succinate (100); saccharose (500). Elles sont conservées dans la glace et l'on introduit 0,5 mg d'hexokinase et 0,5 ml de la suspension mitochondriale juste avant de les placer dans le thermostat.

L'ATP-ase est déterminée après incubation pendant 10 mn à 30° C ou 20 mn à 20° C d'un mélange contenant en μM pour 3 ml : Cl_2 Mg (10); Tris (40); ATP (3 ou 5); saccharose (750) et 0,5 ml de la suspension mitochondriale.

L'estérification du phosphore est mesurée par la disparition du phosphore minéral. Les mitochondries contenant de l'hexokinase, la première détermination est faite 10 mn après avoir placé les fioles dans le thermostat. Les mesures durent 20 à 30 mn et les réactions sont arrêtées à l'aide de 0,1 ml d'acide perchlorique concentré. L'oxydation est régulière pendant cette période.

La phosphorylation oxydative avec le succinate de la fraction mitochondriale de feuilles de Pois, préparée dans ces conditions, donne des P/O compris entre 1,3 et 1,7, le QO_2 est variable selon l'âge des feuilles (400 à 1000).

La fraction mitochondriale de racines de Pois a donné un P/O de 1,19 avec un QO_2 de 265, alors que celle des feuilles correspondantes avait un P/O de 1,54 et un QO_2 de 810. Dans les mêmes conditions de broyage, les racines de Blé donnent des préparations peu actives (P/O : 0,4 et QO_2 : 190) et celles d'Orge ont une activité oxydative très faible et une activité phosphorylante nulle. Les fractions mitochondriales, surtout celles des racines d'Orge, apparaissent brunâtres alors que les préparations de racines de Pois sont jaune clair. Nous avons pensé que cette apparence était due à une activité polyphénoloxydasique de la racine d'Orge. Nous avons laissé en contact, avant broyage, les racines de Blé et d'Orge avec diverses solutions contenant, soit du diéthyldithiocarbamate, soit du cyanure, soit du succinate, toujours en présence de versène, dans l'espoir d'inhiber l'activité polyphénoloxydasique. Nous avons effectivement amélioré la capacité oxydative des préparations de racines : le QO_2 pour l'Orge varie de 370 à 650, celui du Blé de 340 à 450. L'oxydation est régulière pendant toute la durée de l'expérience, mais nous n'observons pas de phosphorylation pour l'Orge, tandis que le Blé donne des P/O de 0,83 à 0,92. Nous avons également infiltré des racines d'Orge et de Blé, sous vide et à froid, par une solution de saccharose 0,5 M et de versène 0,05 M, et, dans ces conditions, nous avons observé un P/O de 1,36 pour le Blé et

de 0,33 pour l'Orge; les QO_2 étaient 525 pour l'Orge et 400 pour le Blé.

En corrélation avec la très faible activité phosphorylante des préparations de racines d'Orge, nous trouvons toujours une très forte ATP-ase : 37 à 75 μA de P libéré en 20 mn à 20° C par milligramme d'azote. Les préparations de Blé donnent de 18 à 26 μA et les feuilles de Pois 4 à 5 Aμ.

Il est donc net que la fraction mitochondriale de la racine d'Orge a une activité oxydative sensiblement égale à celle de la racine de Blé, mais que la phosphorylation est, ou naturellement très faible ou inhibée par un facteur naturel agissant au cours de la préparation. La valeur élevée de l'ATP-ase est sans doute en rapport avec cette inhibition de la phosphorylation.

Nous avons broyé ensemble des feuilles de Pois et des racines d'Orge. Un premier essai nous a montré que le P/O diminuait de 1,26 (pour le Pois) à 0,4 pour le broyage simultané de 10 g de Pois et de 15 g de racines. En broyant séparément, puis mélangeant une partie des suspensions, les P/O sont : 1,28 (Pois); 0 (Orge); 0,83 (mélange). Après broyage des feuilles dans le surnageant obtenu après séparation de la fraction mitochondriale de racines, le P/O passe de 1,39 à 1,0. En augmentant la quantité de racines broyées avec un même poids de feuilles, nous avons trouvé une inhibition croissante : le P/O évolue de 1,56 (10 g de Pois) à 0,73 (Pois + 9,3 g de racines), puis 0 (Pois + 34,3 g de racines), le QO_2 descend de 470 à 375 et 280.

Ces résultats semblent indiquer l'existence, dans la racine d'orge, d'un facteur naturel inhibant la phosphorylation oxydative. La faible phosphorylation observée, après infiltration de versène à concentration relativement élevée, serait l'indice de la présence d'un métal dans l'inhibiteur. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par James [1], Waygood [2] et Beevers [3] qui montrent une diminution de la succinoxydase et de la cytochrome-oxydase durant la germination de l'Orge.

(¹) Nous utilisons les abréviations suivantes : ATP, adénosine triphosphate; ATP-ase, adénosine triphosphatase; Tris, trishydroxyméthylaminométhane; P/O, rapport des μA de P minéral estérifiés aux μA de O_2 consommés; QO_2, μl de O_2 consommés par milligramme de N et par heure.

(¹) W. O. James et D. Boulter, *New Phytol.*, 54, 1955, p. 1.

(²) B. D. Goodwin et E. R. Waygood, *Nature*, 174, 1954, p. 517.

(³) G. Fritz et H. Beevers, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 309.

(*Station de Physiologie végétale, Versailles.*)

BOTANIQUE. — *Corrélations entre pollens et plantules d'Ombellifères.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Cerceau-Larrival**, transmise par M. Henri Gaussen.

Il y a corrélation entre des particularités des plantules et des pollens chez les Ombellifères.

Après avoir étudié les plantules et les pollens correspondants de 75 genres d'Ombellifères, groupant 320 espèces, j'ai pu constater des corrélations étonnantes entre les pollens et les plantules.

1. Au cours de différentes germinations avec des graines de provenances variées, j'ai rencontré des plantules à trois et quatre cotylédons bien définis. J'en ai déjà décrit un certain nombre ([1]).

Ainsi, dans le genre *Bupleurum*, l'espèce *spinosum* Gouan donne une fois sur deux des plantules à trois cotylédons, et, pour l'espèce *petræum* L. sur un lot de cinq graines, j'ai eu une plantule à quatre cotylédons. Chez *Neogaya mucronata* Schrenk, j'ai pu observer deux fois des plantules à trois cotylédons, sur deux lots de 10 graines de provenances différentes. Sur un lot de 15 graines, *Ligusticum Hultenii* a donné une plantule à trois cotylédons. Enfin, chez *Krubera leptophylla* Hoffm, les trois quarts des plantules ont trois cotylédons. Chez cette même espèce, au cours d'une germination d'un lot de 10 graines, j'ai constaté la naissance de deux plantules à quatre cotylédons.

Or, ces espèces qui peuvent avoir des plantules à trois ou quatre cotylédons appartiennent toutes à des genres dont le pollen est tricolpé et hexaporé (une paire de pores par sillon). Je n'ai jamais trouvé de plantules à plus de deux cotylédons chez les espèces à pollens tricolporés (un pore par sillon).

2. Les Ombellifères ont deux principaux types de cotylédons : des cotylédons longs et des cotylédons ronds, assez petits et pétiolés uninervés habituellement.

Cependant, quelques genres comme *Hippomarathrum*, *Margotia*, *Ferula*, *Smyrnium* ont des cotylédons géants, très longuement pétiolés, à plusieurs nervures. Ces mêmes espèces ont des pollens tout à fait particuliers, à colpus à pont transverse. Ce type de pollen est extrêmement rare : les trois colpus, dans la zone équatoriale, passent sous un pont d'exine.

Ces espèces sont donc tout à fait singulières, à la fois par la morphologie de leur plantule et par leur type pollinique.

3. *Crithmun maritimum* L., *Echinophora spinosa* L. sont les seules Ombellifères à cotylédons charnus. Leurs pollens présentent des particularités très intéressantes :

Crithmum a une ectonexine complètement dépourvue de piliers, alors

que chez tous les autres genres d'Ombellifères, sans exception, l'exine est infrastructurée avec des columelles plus ou moins grosses, allongées et espacées, et à leur partie supérieure un tectum lisse, transparent, posé nettement sur les columelles.

Le pollen d'*Echinophora* a une symétrie d'ordre 2, bicolporé, alors que l'une des caractéristiques du pollen des Ombellifères est une symétrie d'ordre 3, donnant un pollen tricolpé.

4. *Trachymene cærulæa* a des cotylédons velus; c'est le seul cas observé jusqu'à ce jour chez les Ombellifères (ailleurs ils sont glabres). Le pollen présente une particularité qui lui est propre : il est ovale en coupe optique méridienne, avec un épaississement de l'exine aux pôles, donnant l'aspect de deux calottes. Chez les autres Ombellifères, quand l'exine présente un épaississement, celui-ci est, soit régulier sur tout le pourtour du pollen, soit épaissi dans la zone équatoriale.

5. Enfin, la taille des cotylédons est proportionnelle à la taille des pollens correspondants. Voici quelques exemples :

a. Cotylédons et pollens de petite taille :

Apium graveolens L. : Cotylédons, 1 cm; pollen, 20 μ;
Bupleurum falcatum L. : » 1,5 cm; » 20 μ;
Hydrocotyle Novæ-Zeelandiæ DC. : Cotylédons, 0,5 cm; pollen, 20 μ;
Ammoïdes verticillata (Desf.) Briq. : » 1 cm; » 22 μ.

b. Cotylédons et pollens de taille moyenne :

Conium maculatum L. : Cotylédons, 2,5 cm; pollen, 26 μ;
Seseli tortuosum L. : » 2,5 cm; » 24 μ;
Angelica silvestris L. : » 3,5 cm; » 26 μ;
Oenanthe fistulosa : » 3,5 cm; » 27 μ.

c. Cotylédons et pollens de grande taille :

Orlaya platycarpos Koch : Cotylédons, 6,5 cm; pollen, 56 μ;
Caucalis daucoides L. : » 6,5 cm; » 54 μ;
Scandix Pecten-Veneris L. : » 5,5 cm; » 48 μ;
Myrrhis odorata Scop. : » 8 cm; » 46 μ.

Voilà donc résumées les singularités et particularités rencontrées chez les plantules et les pollens des Ombellifères; elles montrent un étonnant parallélisme entre pollens et plantules; ce fait a déjà été signalé par Mlle Y. de Ferré dans un groupe très différent : les Abiétacées ([2]).

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) M.-Th. Larrival-Cerceau, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 91, 1956, p. 119-124.

([2]) Y. de Ferré, *Thèses*, Fac. Sc. Toulouse, 1951, 284 pages et *Trav. Labor. forestier de Toulouse*, 2, vol. III, art. I, 284 pages.

(*Laboratoire de Botanique, Toulouse et Laboratoire de Palynologie, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE — *Mise en évidence d'un stimulus significatif dans le comportement de ponte de* Ceratitis capitata *Wied.* (*Dipt. Trypetidæ*). Note de M. **Maurice Féron**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude du comportement de ponte de *C. capitata*, Diptère qui s'attaque à un très grand nombre de fruits, conduit à considérer trois actes distincts et successifs dans ce comportement :

1° le vol de la mouche vers le fruit, sous la dépendance de stimulus optiques et probablement olfactifs;

2° le choix sur le fruit d'une zone préférentielle, conditionné par un complexe de stimulus où interviennent l'éclairement, la forme du fruit et l'orientation de la surface;

3° le choix par la femelle du point précis du fruit où elle s'efforcera d'enfoncer son oviscapte.

Dans la présente Note nous étudierons le troisième de ces actes. La femelle, par exemple sur une poire, parcourt rapidement le fruit en marquant de fréquents et très brefs temps d'arrêt au cours desquels *elle procède à l'exploration de l'épiderme avec la trompe.* L'un de ces arrêts est suivi aussitôt de la perforation de l'épicarpe par l'oviscapte.

Les points de rupture de l'épicarpe, des blessures par exemple, retiennent la femelle si elle les rencontre au cours de son exploration, et elle cherche aussitôt à y introduire son oviscapte. Si un fruit blessé est laissé dans une cage contenant plusieurs femelles, le plus grand nombre d'œufs est retrouvé dans la lésion. Le même résultat est obtenu en perforant l'épicarpe du fruit avec une aiguille [cette réaction a été utilisée par Sacantanis [1] pour réaliser un élevage sur banane]. La lésion tégumentaire favorise l'efficacité du ou des « stimulus significatifs » [2], qui, vraisemblablement, peuvent être rapportés à une ou plusieurs des propriétés du péricarpe ou de l'endocarpe des fruits puisque, sur des fruits artificiels en plastiline enrobés de paraffine, des perforations ne provoquent aucune réaction chez des femelles en exploration.

Pour préciser les stimulus en cause, nous avons utilisé un fruit à épicarpe artificiel sous lequel nous placions un « leurre » [3] possédant l'une des propriétés du milieu intérieur naturel des fruits.

Le leurre employé est une sphère en matière plastique creuse, de 6 cm de diamètre, de couleur jaune (d'autres expériences nous ayant montré que cette couleur est la plus favorable à l'activité de ponte de *C. capitata*). Nous avons perforé cette sphère de trois rangées de trous distants entre eux de 1 cm environ.

1. La sphère était suspendue dans une cage contenant des mâles et des femelles de *C. capitata*, les rangées de trous disposées verticalement.

Les mouches venaient rapidement se poser sur la sphère; au cours de leur exploration, les femelles ne marquaient aucun intérêt pour les trous, même lorsqu'elles les rencontraient; de nombreuses tentatives de perforation étaient pourtant constatées. Le fait d'une rupture physique de la surface n'était donc pas un stimulus suffisant. *Il n'y a pas d'effet de contact.*

2. Nous avons suspendu au centre géométrique de la sphère un morceau de pulpe de banane (fruit utilisé dans nos élevages pour la nourriture et la reproduction de l'Insecte). Aussitôt les femelles ont marqué de l'intérêt pour les trous et se sont efforcées en grand nombre, après exploration avec la trompe, d'y introduire leur oviscapte. Le même résultat, mais moins marqué, a été obtenu en utilisant un morceau de carotte.

3. Nous avons suspendu au centre de la sphère un très petit morceau d'écorce d'orange très odoriférant. Les femelles se sont rassemblées en plus grand nombre dans la zone des trous, sous l'influence probablement d'une chimiotaxie positive, mais ont marqué un intérêt restreint par les trous eux-mêmes; trois ou quatre trous sur une vingtaine faisaient l'objet de tentatives de pénétration de l'oviscapte. *Le stimulus olfactif ne paraît donc pas déterminant.*

4. Nous avons suspendu au centre de la sphère un simple morceau de coton hydrophile imbibé d'eau. Les femelles ont aussitôt montré un intérêt considérable pour les trous; après quelques minutes plus de 15 trous étaient occupés par des femelles; de nombreux œufs étaient, par la suite, retrouvés à l'intérieur de la sphère. La tension de vapeur d'eau très élevée du milieu intérieur de la sphère conditionne la ponte et doit être considérée comme celle des propriétés du milieu intérieur du fruit qui constitue le stimulus le plus significatif.

Ces expériences ont été reprises plusieurs fois et dans des ordres différents, avec toujours les mêmes résultats.

En conclusion, dans les conditions de nos expériences :

1. Le stimulus significatif qui incite la femelle de *C. capitata* à introduire son oviscapte en un point privilégié est, sous une surface neutre, un substrat aqueux ou à tension de vapeur d'eau très élevée.

2. La trompe est l'un des sièges de l'hygrosensibilité de la mouche.

Ce résultat nous a d'ailleurs conduit à imaginer un procédé simple pour recueillir facilement des œufs de *C. capitata*. Une double sphère en matière plastique (boîtes à œufs de voyage) est perforée de nombreux trous et tapissée intérieurement d'un morceau de tissu (genre tarlatane) imbibé d'eau. La sphère est suspendue dans une cage. L'humidité du tissu, perçue par les femelles, les incite à introduire leur oviscapte dans les trous et à déposer leurs œufs à la face interne du tissu. Après 24 h la sphère est retirée de la cage, ouverte, et le tissu retiré. Les œufs n'adhèrent pas

fortement au tissu, et il suffit de plonger celui-ci dans de l'eau pour les décoller et les rassembler au fond du récipient où s'effectue l'opération.

(1) K. Sacantanis, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1802-1805.

(2) Selon la terminologie de Russel et Grassé.

(3) Selon la terminologie de Lorenz et Tinbergen.

(*Institut National de la Recherche Agronomique. Station de Zoologie Agricole. Centre de Recherche Agronomique du Sud-Est.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Thyroïde et toxines microbiennes.* Note de M. **Louis Chedid** et Mlle **Monique Parant**, présentée par M. Robert Courrier.

L'exploration, faite au moyen d'iode radioactif, ne permet de déceler aucune modification de la fonction thyroïdienne du Rat au cours de l'intoxication diphtérique. Au contraire, l'injection d'endotoxine typhique diminue la fixation de l'iode au niveau de la glande ainsi que le taux d'iode hormonal dans le sang.

La réaction thyroïdienne aux agressions microbiennes a, depuis toujours, frappé le clinicien et l'anatomo-pathologiste. Néanmoins, l'étude expérimentale de cette question semble avoir été négligée et le bilan établi par Mahaux (1950) est des plus contradictoires. Sans doute le critère histologique, utilisé par les premiers expérimentateurs, est-il très difficile à interpréter.

De ces nombreux travaux, les résultats obtenus par Piera Locatelli (1935-1936) retiennent l'attention, bien qu'ils soient également paradoxaux. Pour cet auteur, le Chien éthyroïdé devient plus résistant à la toxine diphtérique et cependant ce poison stimulerait la fonction thyroïdienne.

Dans les expériences que nous rapportons ici, nous n'avons pu confirmer l'action thyréo-stimulante de la toxine injectée au Rat qui a reçu de l'iode marqué.

Par ailleurs, nos résultats démontrent que l'endotoxine typhique déprime la fonction thyroïdienne du Rat et que la sensibilité de la Souris à ce poison est augmentée par un traitement à l'hormone thyroïdienne, alors que ce traitement ne modifie pas sa résistance à la toxine diphtérique.

Les animaux (rats et souris femelles) sont maintenus dans des pièces à température constante et à un régime Remington modifié (régime dépourvu en iode) pendant les quinze jours qui précèdent le moment de les sacrifier.

La thyroxine est injectée par voie sous-cutanée. La toxine diphtérique, l'anatoxine diphtérique et l'endotoxine typhique sont injectées par voie intrapéritonéale. Cette dernière a été extraite par la méthode de Boivin à partir d'une culture de *Salmonella typhi* (souche Ty 2).

L'iode 131 a été injecté par voie intrapéritonéale à raison de 10 μC par 100 g de poids corporel, 20 h avant de sacrifier les animaux.

La fixation est déterminée en comparant l'activité totale de la thyroïde à la dose d'iode injectée à l'animal.

L'iode protidique élaboré est mesuré en comparant, après centrifugation, l'activité des hématies (qui ne contiennent que l'iode minéral), à celle du plasma (qui contient en plus de l'iode organique). Les détails de la mesure du rapport H/P ont été publiés par les auteurs de la méthode (Courrier, Morel et Colonge).

Résultats. — *Première expérience.* — Des rattes reçoivent 10 μg de thyroxine par jour, pendant huit jours, dans le but de mettre leur thyroïde au repos. Certaines d'entre elles recevront 30 unités de toxine diphtérique ou 30 unités d'anatoxine diphtérique 48 h avant l'injection de l'iode 131.

	Nombre d'animaux.	Fixation (%).	$\frac{H}{P}$.
Témoins I	9	27	0,53
Toxine diphtérique	8	31	0,68
Témoins II	7	36	0,63
Anatoxine diphtérique	8	31	0,69

Ce tableau (sur lequel sont réunies deux expériences) démontre qu'il n'y a pas de modification notable de la sécrétion thyroïdienne au cours de l'intoxication diphtérique chez le Rat.

Deuxième expérience. — Des rats traités dans les mêmes conditions que précédemment reçoivent 0,1 mg d'endotoxine typhique la veille et l'avant-veille de l'injection d'iode 131.

Certains d'entre eux ont reçu, en même temps que leurs témoins, 10 μg de thyroxine par jour, pendant cinq jours, dans le but de mettre leur thyroïde au repos.

		Nombre d'animaux.	Fixation (%).	$\frac{H}{P}$.
Avec thyroxine	Témoins I	9	42,9	0,56
	Endotoxine	10	25,7 (*)	0,55
Sans thyroxine	Témoins II	9	63,8	0,13
	Endotoxine	9	42,4 (*)	0,25 (*)

(*) p. 0,01.

Ce tableau démontre que la fixation de l'iode est très diminuée, même *sous thyroxine*, et que le rapport H/P est élevé, ce qui signifie que l'élaboration d'iode protidique est ralentie. Il faut remarquer qu'il s'agit d'un produit très toxique, bien qu'il soit utilisé à une dose non mortelle.

En accord avec ces résultats, notons que l'administration de 2 μg de thyroxine par jour précipite la mort des souris qui reçoivent de l'*endotoxine* sans modifier notablement le cours de l'intoxication diphtérique. Enfin,

des expériences préliminaires nous ont montré que la résistance du Rat éthyroïdé aux endotoxines n'a pas varié sensiblement.

CONCLUSIONS. — Rappelons que la réponse surrénalienne aux poisons microbiens est très différente selon qu'il s'agit d'endotoxine (typhique par exemple) ou d'exotoxines (diphtérique par exemple). C'est ainsi que la surrénalectomie rend l'animal 100 fois plus sensible aux premières, tout en ne modifiant pas sa résistance aux exotoxines. De même, les corticoïdes sont inopérants à l'égard de ces dernières, alors qu'ils exercent une action antiendotoxique très élevée (5), (6).

Il semble, également, que la glande thyroïde ne réagisse pas de la même manière à ces deux poisons bactériens. En effet :

1° Il n'y a pas de modification de la fixation d'iode marqué au cours de l'intoxication diphtérique alors que l'injection d'endotoxine typhique déprime l'activité thyroïdienne;

2° Un traitement thyroxinien préalable diminue la résistance des souris à l'endotoxine, mais pas à la toxine diphtérique.

Williams, Jaffe et Kemp qui ont étudié l'influence du vaccin typhoïdique en comparaison avec celle d'autres agressions, sur la fixation de l'iode 131, pensent que son action sur la sécrétion thyroïdienne est non spécifique. Cette interprétation ne se justifie pas toujours puisqu'une agression provoquée par un agent de nature très voisine (toxine diphtérique) ne provoque pas le même effet.

(1) J. MAHAUX, *Semaine Hôp. Paris*, 26, 1950, p. 4375.
(2) L. CHEDID, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, *Suppl.* 42, 1957, p. 19.
(3) P. LOCATELLI, *Bull. Soc. Med. Ch. Pavia*, *a.* 49, 1935, p. 137; *b.* 50, 1936, p. 25.
(4) R. COURRIER, F. MOREL et A.-R. COLONGE, *Ann. Endocr.*, 15, 1954, p. 751.
(5) F. BOYER et L. CHEDID, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 453.
(6) L. CHEDID, F. BOYER et M. SAVIARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 86, 1954, p. 347.
(7) WILLIAMS, JAFFE et KEMP, *Amer. J. Physiol.*, 159, 1949, p. 291.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

CYTOLOGIE. — *L'origine des plaquettes vitellines de l'œuf de Planorbe.* Note de Mlle **NINA CARASSO** et M. **PIERRE FAVARD**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une précédente Note (1) nous avons étudié l'ultrastructure des plaquettes vitellines de l'ovocyte de Planorbe (*Planorbis corneus*) et nous avons signalé l'existence, à l'intérieur de celles-ci, d'abondantes réserves protéiques. Ces réserves se présentent au microscope électronique sous forme de molécules de 60 Å de diamètre environ, régulièrement arrangées en pseudo-cristaux dans lesquels la distance séparant chaque molécule

de ses voisines est de 85 Å environ. Ces molécules nous ont été extrêmement utiles pour déterminer l'origine des plaquettes vitellines. Celles-ci se forment selon deux processus que nous décrivons ici et qui ont en commun de mettre principalement en jeu les mitochondries.

Un premier mode de formation est uniquement mitochondrial. En effet, dans le très jeune ovocyte de *Planorbis corneus*, on observe, éparses dans le cytoplasme, de nombreuses mitochondries, réparties pour la plupart au hasard (signalons cependant que, très souvent, des amas de mitochondries se trouvent au voisinage de la membrane nucléaire, faisant face à une masse de matériel chromatique. La plupart des mitochondries présentent à ce stade de l'ovogenèse, l'ultrastructure classique. On observe également, dans le cytoplasme du jeune ovocyte, quelques dictyosomes et de rares lames ergastoplasmiques.

A un stade plus avancé, on constate que certaines mitochondries ont acquis une ultrastructure particulière. Leurs crêtes internes ont perdu tout rapport avec la double membrane externe et forment des lames concentriques au contour de la mitochondrie dont le centre devient alors homogène.

Certaines de ces mitochondries remaniées contiennent des molécules protéiques analogues à celles que nous avons décrites dans les plaquettes vitellines de l'ovocyte âgé. Les molécules sont alors, soit disséminées dans la substance fondamentale de la mitochondrie, soit groupées en très petits amas ou en amas plus importants. Les figures des planches I et II montrent différents aspects de ces mitochondries évoluant en plaquettes vitellines.

A un stade plus avancé encore, on observe des plaquettes vitellines de taille nettement supérieure à celle des mitochondries typiques avec lesquelles elles voisinent, limitées souvent, tout comme les mitochondries, par une double membrane, et dont certaines renferment encore des restes de crêtes formant des lames concentriques (*fig.* 3, *pl.* II). Ces lames disparaissent à mesure que grossit le grain vitellin, qui prend, dans l'ovocyte plus âgé, les aspects que nous avons déjà décrits ([1]).

Notons que toutes les mitochondries n'évoluent pas simultanément. Par ailleurs, le stade durant lequel des résidus de crêtes mitochondriales voisinent avec des molécules en train de s'organiser en cristaux est certainement bref. En effet, cet aspect est moins souvent rencontré que celui d'une plaquette vitelline à double membrane externe, renfermant des cristaux, mais aucun résidu de crêtes internes. Notons encore que nous n'avons observé aucune relation entre molécules protéiques et crêtes mitochondriales. Les molécules semblent prendre naissance dans la substance fondamentale des mitochondries.

Un deuxième mode de formation des plaquettes vitellines met en jeu, outre les mitochondries, le cytoplasme et le système ergastoplasmique.

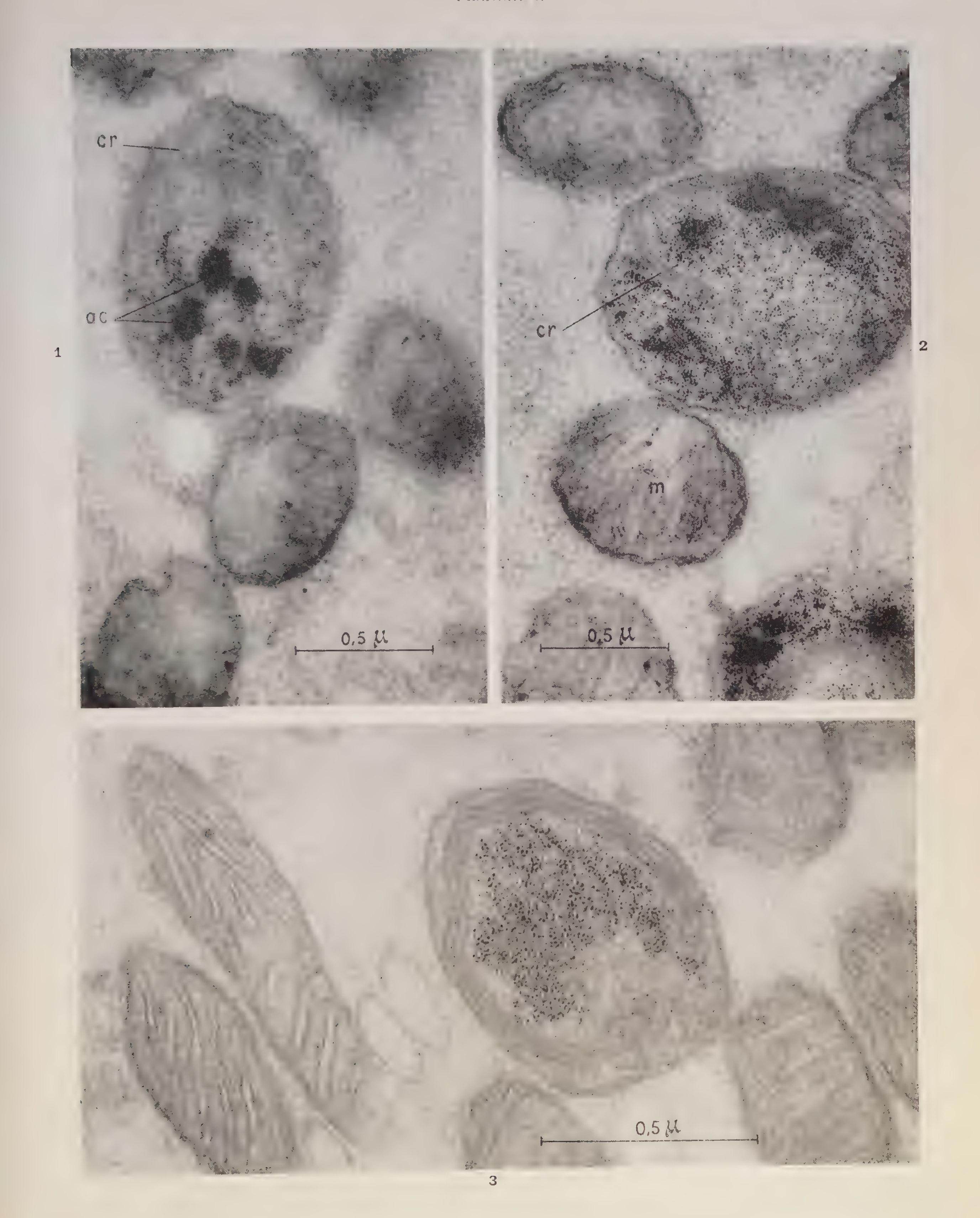
On observe, en effet, dans le jeune ovocyte, des lames ergastoplasmiques qui viennent ceinturer une portion de cytoplasme contenant quelques mitochondries (*pl.* III). La portion de cytoplasme ainsi isolée et les mitochondries qu'elle contient évolueront pour donner une seule plaquette vitelline selon le processus suivant : les mitochondries perdent leurs crêtes comme dans le cas précédent; leur membrane externe persiste assez longtemps au milieu du cytoplasme qui, de son côté, perd toute structure visible et toute osmiophilie. Des pseudo-cristaux protéiques apparaissent tant dans les mitochondries que dans les portions cytoplasmiques de la plaquette (*fig.* 1, *pl.* IV).

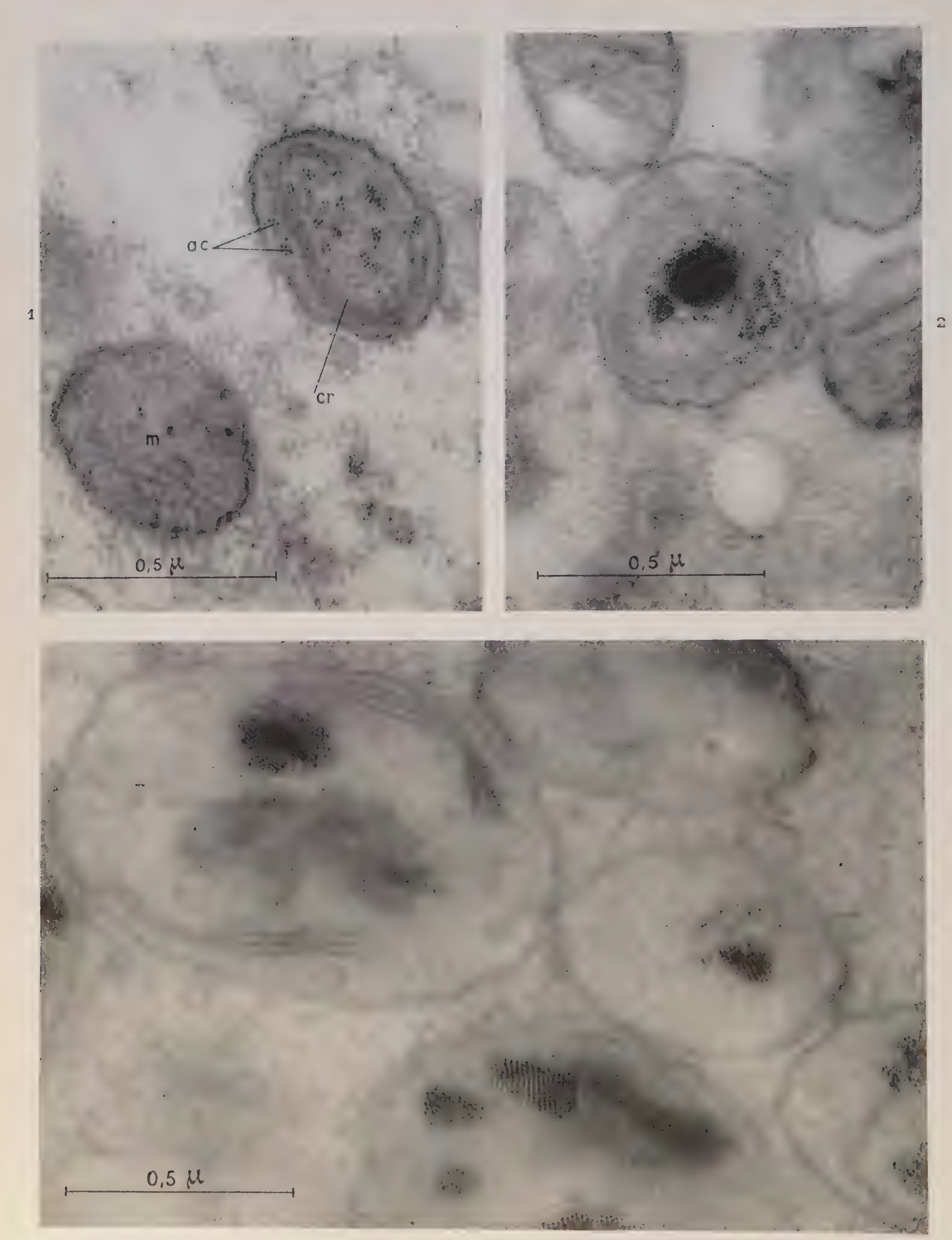
Plus tard encore, les membranes externes des mitochondries disparaissent elles aussi, et l'on aboutit à la formation d'une plaquette vitelline dont la membrane limitante externe a pour origine des lames ergastoplasmiques et dont la substance fondamentale reste très peu osmiophile, contrairement aux plaquettes formées par le processus purement mitochondrial. On observe souvent, autour des plaquettes ayant une telle origine, de nombreuses lames ergastoplasmiques (*fig.* 2, *pl.* IV).

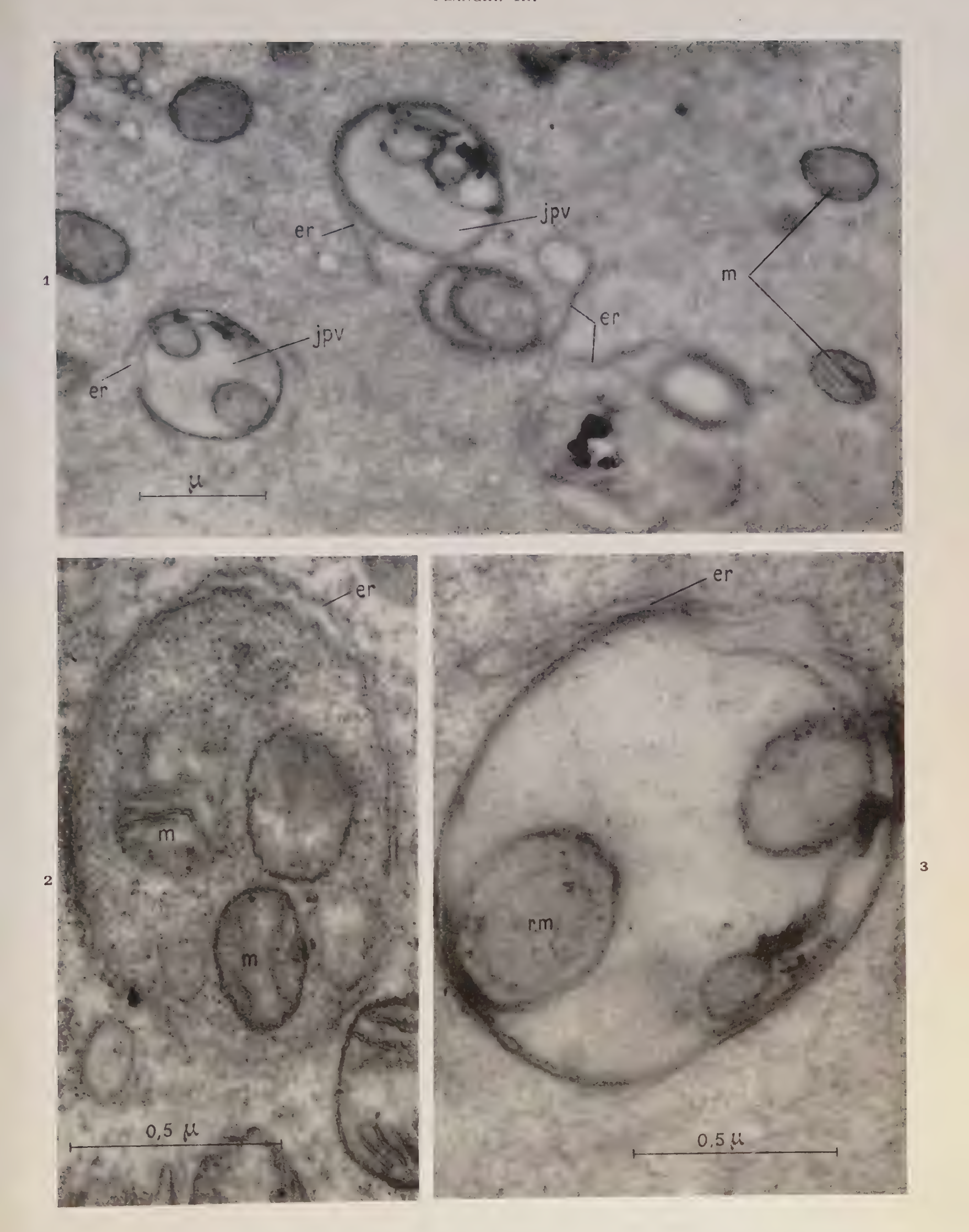
Seule l'étude au microscope électronique permettait de préciser l'origine des plaquettes vitellines, dont la taille, au début de leur formation, se confond, et pour cause, avec celle des mitochondries (0,5 à 1 μ), ce qui rend impossible, en microscopie optique, toute certitude sur le mécanisme de la vitellogenèse. De nombreux auteurs ont du reste discuté ce problème, attribuant tour à tour à tous les organites cellulaires l'origine des plaquettes vitellines.

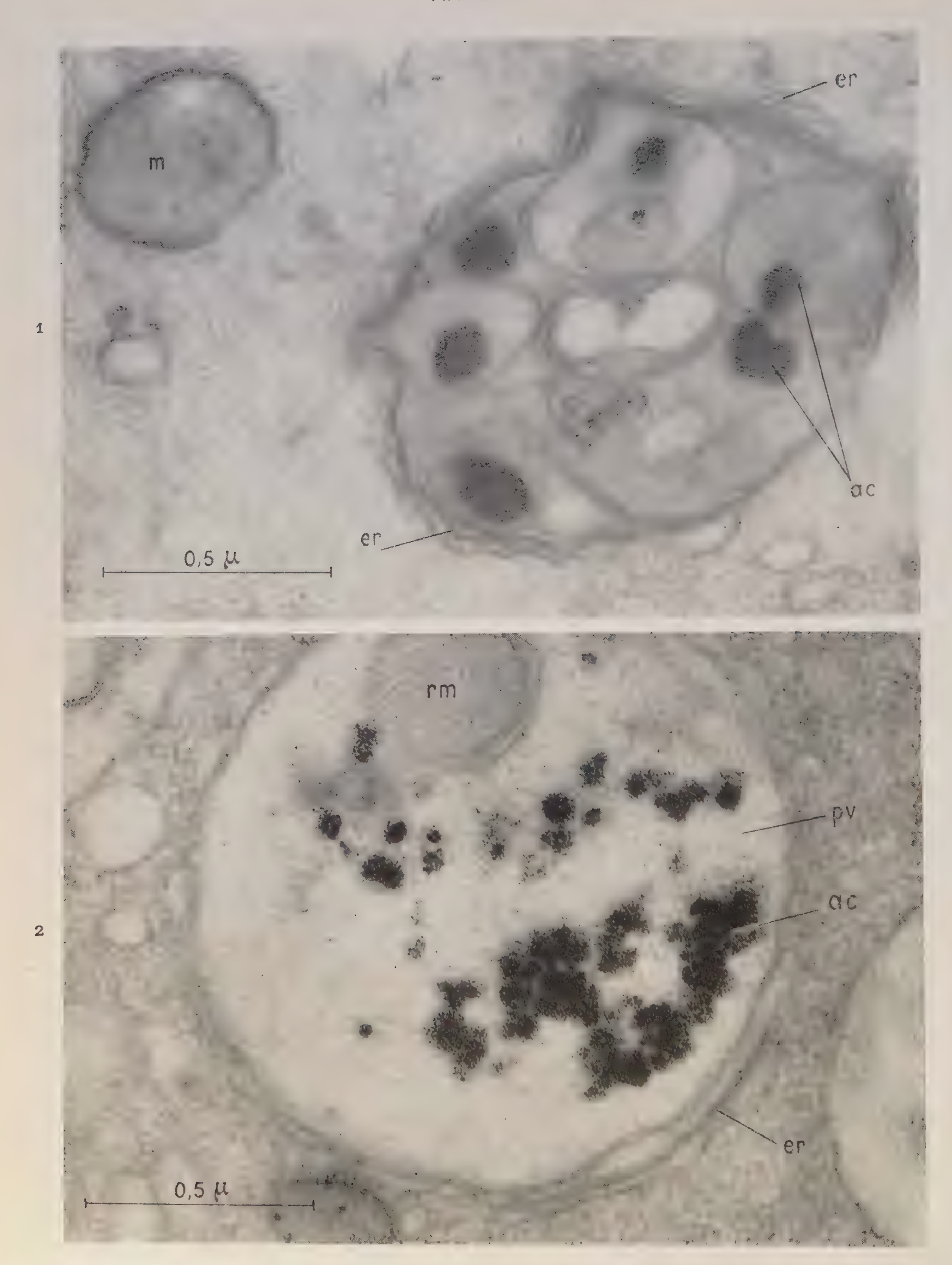
En microscopie électronique, Kemp ([2]), 1956, étudiant l'ovogenèse de *Rana pipiens*, attribue aux mitochondries un rôle important dans la vitellogenèse, mais ne montre pas d'image convaincante. Yazusumi et Tanaka ([3]) (1957) étudient le même phénomène chez *Cipangopaludina malleata* et voient des relations tardives entre plaquettes et appareil de Golgi; mais ces auteurs n'apportent rien quant à l'origine des plaquettes.

Chez le Mollusque étudié par nous, l'origine mitochondriale suivant un processus plus ou moins complexe semble ici démontrée. Ceci n'implique pas cependant que les mitochondries soient seules responsables de toutes les synthèses qui s'effectuent durant la vitellogenèse. Celles-ci sont probablement préparées par d'autres régions de la cellule, les mitochondries n'étant au fond que le lieu des synthèses finales, lesquelles se traduisent morphologiquement par l'apparition, dans le cytoplasme de l'ovocyte, de ces grains vitellins, réserves du futur embryon.


cr
ac
0,5 μ
1
cr
m
0,5 μ
2
0,5 μ
3


1
ac
cr
m
0,5 μ
2
0,5 μ
0,5 μ
3


1
er
jpv
m
er
jpv
er
μ
2
er
m
m
0,5 μ
3
er
r.m.
0,5 μ


1
m
er
ac
er
0,5 μ
2
rm
pv
ac
er
0,5 μ

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planches I et II.

Formation des plaquettes vitellines par processus purement mitochondrial.

Planche I :

Fig. 1 et 2. — Très jeunes plaquettes vitellines à l'intérieur desquelles on observe encore des résidus de crêtes mitochondriales *cr*. *ac*, amas cristallins; *m*, mitochondrie. Gr. direct, 13 000; gr. photogr., 50 000.

Fig. 3. — Plaquette de même constitution. que les précédentes, Gr. direct 20 000; gr. photogr., 80 000.

Planche II :

Fig. 1 et 2. — Mitochondries en train de se transformer en plaquettes. *ac*, amas pseudo-cristallins; *cr*, résidus de crêtes; *m*, mitochondries.

Fig. 3. — Plaquette beaucoup plus volumineuse que les précédentes où subsistent néanmoins des résidus de crêtes mitochondriales. Fig. 1, 2 et 3, gr. direct, 20 000; gr. photogr., 80 000.

Planches III et IV.

Formation des plaquettes vitellines par processus complexe
(mitochondries, cytoplasme, ergastoplasme).

Planche III :

Fig. 1. — Fragment de cytoplasme d'un jeune ovocyte montrant des mitochondries *m*, et de jeunes plaquettes vitellines *jpv* constituées par quelques mitochondries et du cytoplasme entouré de lames ergastoplasmiques *er*. Gr. direct, 6 000; gr. photogr., 24 000.

Fig. 2 et 3. — Jeunes plaquettes vitellines formées selon le même processus. *er*, ergastoplasme; *rm*, résidus mitochondriaux. Gr. direct, 20 000; gr. photogr., 80 000.

Planche IV :

Fig 1. — Plaquette plus âgée, également formée de mitochondries et cytoplasme entourés d'ergastoplasme. Des amas pseudo-cristallins *ac* ont apparu. *m*, mitochondrie.

Fig. 2. — Plaquette vitelline âgée. Remarquer le fond clair du grain et les lames ergastoplasmiques qui l'entourent. *pv*, plaquette vitelline; *rm*, résidu mitochondrial. Fig. 1 et 2, gr. direct, 20 000; gr. photogr., 80 000.

Microscope électronique R. C. A. E. M. U 3 CF. Coupes observées sur membranes de carbone ou sans membrane support. Clichés pris sous tension de 100 kV.

(1) P. Favard et N. Carasso, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2547.
(2) N. E. Kemp, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 3, 1956, p. 281-292.
(3) G. Yazusumi et H. Tanaka, *Exp. Cell Research*, 12, 1957, p. 681-685.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Botanique et Collège de France, Laboratoire de Physique atomique et moléculaire.*)

HISTOLOGIE. — *La structure de la musculature longitudinale des Lombriciens.* Note de M[lle] **Françoise Izoard**, présentée par M. Maurice Caullery.

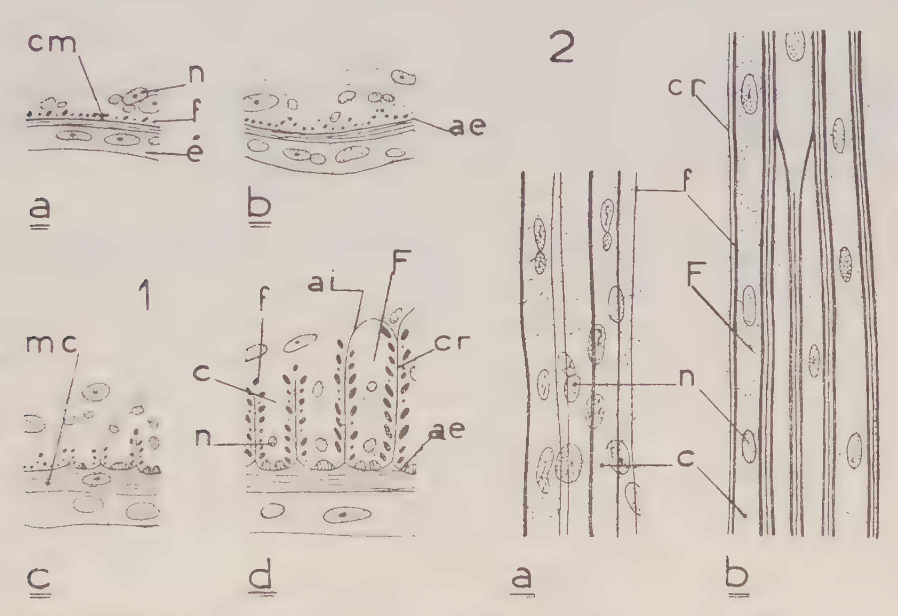
La musculature longitudinale des Lombriciens, de structure assez compliquée et difficile à comprendre chez l'adulte, a été interprétée de façon très différente par les auteurs. Nous avons repris ce problème chez *Eisenia fœtida* et étudié le développement de la musculature longitudinale. de la larve à l'adulte, par des méthodes variées.

La musculature longitudinale s'édifie dans un feuillet cytoplasmique continu, riche en noyaux, qui ne présente aucune limite cellulaire apparente. Au sein de la couche myogène de structure syncytiale se différencient des myofibrilles contractiles longitudinales. D'abord minces et espacées, elles constituent une musculature primaire très fugace; elles se multiplient ensuite rapidement et s'épaississent, formant la musculature secondaire définitive (*fig.* 1 *a* et 2 *a*). L'ordre suivant lequel les fibrilles apparaissent a été observé au microscope polarisant sur des larves entières, fendues dorsalement et étalées. Elles se forment à la partie antérieure de l'animal; puis elles s'allongent vers l'arrière et s'étendent finalement sans solution de continuité, d'une extrémité à l'autre. Dans le sens transversal, le développement commence sur la face ventrale, puis s'étale sur les côtés, non de façon régulière, mais suivant des bandes longitudinales séparées qui s'élargissent et se réunissent enfin, d'avant en arrière, en un manchon cylindrique continu.

Les premières fibrilles formées sont d'abord disposées en une seule couche à la périphérie du feuillet myogène, contre la musculature circulaire; leur multiplication se poursuit et elles gagnent le bord de la paroi cœlomique, donnant, en coupe transversale, l'impression d'être rangées suivant des arcs de cercle successifs (*fig.* 1 *b*). Primitivement continue, la musculature longitudinale est ensuite fragmentée par des cloisons longitudinales radiaires riches en collagène. Ces cloisons se développent à partir de l'aponévrose conjonctive externe qui sépare les musculatures longitudinale et circulaire (*fig.* 1 *c*); elles s'insinuent entre les fibrilles de deux arcs successifs, donnant à la musculature tout entière, en coupe transversale, un aspect penné; puis elles s'enfoncent de plus en plus vers l'intérieur et finissent par se rejoindre, formant une aponévrose conjonctive interne qui double la paroi cœlomique (*fig.* 1 *d*). La musculature longitudinale est ainsi découpée en compartiments juxtaposés, distincts et parallèles, à la périphérie desquels les fibrilles contractiles sont régulièrement disposées; au centre est un cytoplasme vacuolaire avec de nombreux noyaux.

Chaque compartiment est donc fonctionnellement assimilable à une fibre musculaire assez grosse.

En coupe longitudinale (*fig.* 2 *b*), on ne trouve dans ces fibres aucune cloison transversale : elles s'étendent sans discontinuité d'un bout à l'autre du ver. Les cloisons radiaires, par contre, ont une longueur variable, le plus souvent supérieure à dix segments. Elles se terminent brusquement et, à ce niveau, les deux fibres qu'elles séparaient se réunissent en une fibre unique. Les fibres sont ainsi raccordées les unes aux autres à des niveaux très irréguliers; leur ensemble forme un réseau continu à mailles juxtaposées très longues.



Stades successifs du développement de la musculature longitudinale chez *Eisenia fœtida*. Étude en coupe transversale (*fig.* 1) et en coupe longitudinale (*fig.* 2).
ae, aponévrose externe; *ai*, aponévrose interne; *c*, cytoplasme; *cm*, couche myogène; *cr*, cloison radiaire; *é*, épiderme; *f*, fibrille; *F*, fibre; *mc*, musculature circulaire; *n*, noyau musculaire.

Apparaissant sous forme de fins cordons, les *myofibrilles* prennent rapidement l'aspect de cylindres aplatis, constitués de fibrilles de deuxième ordre étroitement accolées. On n'observe jamais, en section longitudinale, de terminaison de fibrille. Au niveau où une cloison se termine, les fibrilles qui la bordaient s'infléchissent et confluent avec les fibrilles qui longent les cloisons voisines; l'ensemble contractile s'unit ainsi en un réseau, continu sur toute la longueur du ver.

Chez le ver adulte, l'aspect le plus simple se trouve dans la région postérieure au clitellum, où les fibrilles, devenues très nombreuses, sont disposées un peu partout à l'intérieur de la fibre. Partout ailleurs, on remarque des différences régionales qui sont des complications. La musculature est peu

à peu pénétrée par une trame de tissu conjonctif qui s'insinue entre les fibrilles. Encore peu importante en arrière du clitellum, où elle existe sous forme d'une cloison onduleuse, et seulement aux limites intersegmentaires, cette trame est particulièrement bien développée à la partie antérieure, où elle constitue une charpente interne très robuste.

En résumé, la musculature longitudinale d'*Eisenia fœtida* est un syncytium découpé secondairement par des cloisons longitudinales radiaires de nature collagène en un réseau de fibres musculaires étroitement accolées. Chaque fibre renferme des fibrilles contractiles, elles-mêmes unies en un réseau. Ces réseaux sont continus d'un bout à l'autre du ver.

ANATOMIE COMPARÉE. — *De l'existence chez* Latimeria chalumnæ *Smith* (Cœlacanthidæ) *d'un organe régulateur du courant sanguin supra-branchial*. Note (*) de MM. **Jacques Millot** et **Jean Anthony**, présentée par M. Louis Fage.

Étudiant l'appareil circulatoire de *Latimeria*, nous avons observé, de façon constante, l'existence d'un organe sphéro-ovoïde bilatéral, de 5 à 6 mm de long sur 4 mm environ de diamètre, accolé à la partie supéro-externe de la racine aortique au point où elle reçoit le deuxième vaisseau branchial efférent (*fig.*). Étions-nous en présence d'une formation lymphatique, d'un cœur accessoire, d'un corps neuro-sensoriel, d'un organe hématopoïétique, d'une glande ? L'analyse histologique nous a révélé qu'il s'agissait d'un organe creux, à paroi musculaire remarquablement divisée et rétiforme, à cavité extrêmement compliquée, labyrinthique, tapissée d'un endothélium, et normalement vide à l'autopsie, à l'exception de quelques petits amas de globules, mais communiquant à plein canal avec la lumière de la racine aortique — présentant donc tous les caractères d'un « cœur accessoire » typique. Il ne contient aucune cellule glandulaire d'aucune sorte et n'est le siège d'aucune activité hématopoïétique. Sa structure est celle d'une éponge sinusoïdale, comme celle des cœurs embryonnaires de Vertébrés. Elle comprend essentiellement des faisceaux de fibres musculaires fines et denses, orientées dans les sens les plus variés, formant un réseau dont les mailles sont des espaces sanguins, diverticules de la cavité aortique, sans couche compacte externe nette et sans pénétration appréciable de vaisseaux qui restent périphériques. La trame conjonctive est très discrète; les fibres élastiques sont surtout abondantes à la superficie de l'organe où elles deviennent dominantes, formant une sorte d'enveloppe. L'innervation est assurée par plusieurs filets d'une finesse extrême, issus de la branche du nerf X se distribuant au deuxième arc (rameau prétrématique) et au troisième arc (rameau

posttrématique), mais nous n'avons remarqué aucun dispositif nerveux ou sensoriel particulier.

La littérature anatomique n'apporte aucune donnée sur l'existence éventuelle chez les Poissons d'une telle formation, dont l'interprétation nous paraît relever des principes élémentaires de l'hydrodynamique.

Latimeria chalumnæ Smith. Vue dorsale schématique des vaisseaux branchiaux efférents gauches et de leur mode de jonction avec la racine aortique. *ao*, aorte dorsale; *c. c.*, carotide commune; *o. r. s. b.*, organe régulateur suprabranchial; *r. a. g.*, racine aortique gauche; *v. e.* 2, deuxième vaisseau efférent; I à V, arcs branchiaux; X, nerf vague.

A la sortie de l'appareil branchial, le sang hématosé doit nécessairement se partager en deux contingents de sens opposé, l'un antérieur pour la tête, l'autre postérieur pour le tronc. Or, nous avons remarqué que, par son obliquité, le premier vaisseau branchial efférent peut seul envoyer directement son sang dans le système carotidien. Le deuxième vaisseau efférent débouche dans la racine aortique suivant un angle aigu de direction contraire à celle du précédent, ce qui favorise le passage de son contenu vers le tronc. Appelé sans aucun doute à se contracter une fois rempli, à l'égal de tous les muscles creux, l'organe ovoïde de *Latimeria* est disposé

de façon à refouler vers l'avant, à chaque contraction, une partie du sang apporté par ce deuxième vaisseau. Il doit partager de cette manière, à tout instant, le sang hématosé en deux contingents équitables pour la tête et pour le tronc. On sait encore mal comment, chez les autres Poissons, s'établit le sens du courant sanguin au sortir de l'appareil respiratoire ([1]) et comment se règle la pression dans les carotides.

Notre cœur accessoire aortique, en effet, joue peut-être aussi un rôle dans le réglage de la pression sanguine dans le système carotidien, car il n'existe chez *Latimeria*, à la bifurcation de la carotide commune, aucune formation équivalente à celles qui, chez les Vertébrés tétrapodes, semblent intervenir dans la répartition du flux sanguin à ce niveau. Ces formations varient beaucoup, on le sait, des Amphibiens aux Mammifères. La plus ancienne connue est celle des Batraciens : elle a été découverte par Swammerdam dès le XVII[e] siècle. Elle a reçu des noms variés : glande carotidienne, corps carotidien, glomus carotidien, labyrinthe carotidien, etc. Son étude minutieuse a été faite par de nombreux auteurs, dont Pischinger (1934), Eloff (1935), de Boissezon (1939), et tout récemment Ishida (1954) et Carman (*J. Anat.*, 89, n° 4, 1955). Il ne s'agit ni d'une glande, ni d'un organe d'origine branchiale comme on l'a longtemps cru, mais d'un labyrinthe vasculaire fibro-élastique, formé par un lacis de capillaires artériels (réseau admirable) dilatant la terminaison de la carotide commune au niveau de sa bifurcation. La carotide externe, étant branchée à contre-courant sur la carotide commune, ne recevrait qu'une quantité infime de sang hématosé sans l'intervention de ce dispositif qui atténue la force du courant principal et en oriente une partie vers ce vaisseau (Carman).

Dans l'impossibilité où nous nous trouvons d'effectuer des recherches physiologiques sur l'intéressante formation vasculaire découverte chez *Latimeria*, et de pouvoir décider de ses homologies exactes, nous proposons pour elle le nom d'*organe régulateur supra-branchial*, en souhaitant qu'un jour son rôle puisse être défini avec plus de précision.

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) Malgré de nombreux travaux, l'action des pseudo-branchies, organe semblant faire entièrement défaut chez *Latimeria*, n'a pas encore été clairement précisée.

BIOLOGIE. — *Réactions thermiques multiples au cours de la diapause de* Thersilochus longicornis *Thoms.* (Hymenoptera, Ichneumonidæ). Note (*) de M. **Pierre Jourdheuil**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'action de la température sur l'élimination de la diapause de *Thersilochus longicornis* se traduit par des réactions de nature très différentes

suivant le stade physiologique auquel l'Insecte est parvenu. Nous avons signalé antérieurement que, dans les conditions naturelles, *Thersilochus longicornis* Thoms. présente une diapause imaginale dont l'élimination est contrôlée par la température [1]. Jusqu'à la reprise normale d'activité deux phases successives pouvaient être distinguées : d'abord, une période de diapause proprement dite dont l'achèvement nécessitait un passage à une température inférieure à 15° C, puis une période de postdiapause dont la durée était inversement proportionnelle à la température.

Ces constatations impliquaient la succession de réactions thermiques très différentes dont nous avons cherché à préciser les caractères par les divers traitements suivants : élevage continu à diverses températures constantes, passage périodique de 30 en 30 jours d'une température initiale d'incubation, située entre 0 et 20° [2], à diverses autres températures, enfin élevage à une température constante de 10° avec un passage temporaire (durant 30 et 90 jours) à d'autres températures (de 5 en 5° de — 5° à + 20°).

Avec une population d'Insectes élevés jusqu'à l'entrée en diapause à une température de 20° puis placés alors à différentes températures constantes, nous avons obtenu les résultats suivants :

Température (°C).	Pourcentage de sorties.	Délais de sortie (jours). Écarts maxima.	Moyenne.	Moyenne par sexe ♂.	♀.
0	0	–	–	–	–
5	100	159-192	178,2	174,7	185,3
10	100	126-151	136,8	133	144
12,5	80	157-172	164	161	170
15	10	167-187	175	–	–
20	0	–	–	–	–

La température modifie à la fois les délais nécessaires à l'élimination de la diapause et le pourcentage d'Insectes susceptibles de reprendre leur activité. L'optimum se situe aux environs de 10°. Une température inférieure a surtout pour effet de prolonger la durée de la diapause qui devient évidemment infinie au voisinage du seuil thermique d'activité. L'élévation de la température provoque une réaction par tout ou rien : une fraction de plus en plus faible d'individus réussit à éclore dans des délais légèrement supérieurs à ceux obtenus à 10° tandis que le reste de la population meurt par épuisement des réserves après un délai qui, à 20°, peut excéder un an. Pour une température donnée, il y a, en général, peu d'écart dans les sorties mais les mâles présentent toujours une diapause

plus faible que les femelles et c'est ainsi qu'à 12°,5 et 15°, la fraction restant indéfiniment en diapause est surtout constituée par des femelles.

L'élevage à des températures alternées a permis de confirmer la succession de phases à caractéristiques thermiques très différentes. Quelles que soient les conditions, la sortie du cocon est toujours précédée d'une phase dite de « réactivation » correspondant au rétablissement progressif de l'activité normale (locomotion, rythme de croissance ovocytaire). Sa durée est une fonction exponentielle de la température et possède donc les caractéristiques physiques d'une croissance. Elle ne correspond toutefois à aucune croissance morphologique définie puisqu'il s'agit d'un Insecte adulte qui peut reprendre son activité à un stade de maturation sexuelle quelconque. Cette phase de croissance « physiologique » apparaît après un séjour à température constante de l'ordre de 180 à 200 jours à 0°, 115 à 130 jours à 5°, 100 à 110 jours à 10°.

Il semble donc que la vitesse d'élimination de la diapause durant la phase précédente soit deux fois plus rapide à 10° qu'à 0°. En fait, il ne s'agit là que du résultat global d'une série de réactions thermiques de nature très complexe. En effet, nous avons élevé initialement des Insectes à 10° puis, après des délais de 10, 30, 70, 100 et 130 jours, nous les avons soumis pendant 30 jours à d'autres températures. Nous les avons ensuite replacés à 10° et nous avons contrôlé les délais de sortie. Nous avons pu ainsi calculer le gain (+) ou la perte de temps (—) par rapport à un séjour continu à 10° :

Température (°C). Période d'exposition...	10ᵉ-40ᵉ jour.	40ᵉ-70ᵉ jour.	70ᵉ-100ᵉ jour.	100ᵉ-130ᵉ jour.
— 5	0	0	—	—
0	+ 3	+ 9	+20	+13
5	+14,25	+25	+33	+15
10	+30	+30	+30	+30
15	+10,5	+ 5	— 1,5	{ +96 ; — 4
20	+ 5,25	— 6	—23 à —67	—39 à —84

Ces résultats montrent qu'en fait l'action de la température varie considérablement avec le stade physiologique auquel l'Insecte est parvenu. Au début l'élimination de la diapause est assimilable à un phénomène de croissance avec un optimum se situant aux environs de 10°. Au fur et à mesure de l'évolution de la diapause, l'action de températures de plus en plus basses s'avère aussi efficace sinon plus que 10°; par contre, les températures plus élevées ont une action inhibitrice de plus en plus marquée et provoquent non seulement un arrêt de l'élimination de la diapause mais, à 20° notamment, un renforcement de celle-ci. A la fin de cette phase de diapause l'action des températures s'inverse. Les tempé-

ratures basses perdent de leur efficacité. Par contre, des températures de plus en plus élevées accélèrent l'élimination de la diapause. Cette action accélératrice est d'autant plus marquée que la température est plus élevée. Un tel choc thermique obtenu par passage de 10 à 20° vers le 100e jour de diapause permet l'obtention immédiate de la phase de réactivation et les Insectes sortent dans un délai de 6 jours. En fait, 10° ne constitue une température optimum que pour les premières étapes de l'élimination de diapause. Des températures plus basses ou plus élevées peuvent ensuite s'avérer temporairement plus efficaces mais, à d'autres périodes, elles auront une action inhibitrice telle que l'élimination de diapause ne pourra se poursuivre ou du moins exigera des délais supérieurs à 10°. Cette action frénatrice tend à s'amplifier durant la première partie du « développement de diapause » [3] dans le cas des hautes températures et, au contraire, dans le cas des basses températures, durant la deuxième partie.

Les modifications naturelles des conditions thermiques s'avèrent donc très favorables à l'élimination de la diapause. De plus, les écarts annuels de la température automnale ont très peu d'incidence sur la phase de diapause proprement dite. En effet, jusqu'à la fin du mois de septembre la température élevée ne permet pas une évolution sensible de cette phase. Dès la fin du mois d'octobre, la diapause entre dans la période où des températures comprises entre 0 et 10° ont sensiblement la même efficacité. Il s'ensuit que la phase de réactivation apparaît très régulièrement durant la première quinzaine du mois de décembre et les écarts annuels des sorties sont imputables aux écarts thermiques hivernaux.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) P. JOURDHEUIL, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2174.

(2) J. R. LE BERRE, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1870.

(3) M. G. ANDREWARTHA, *Biol. Rev.*, **27**, 1952, p. 50-107.

BIOLOGIE. — *Les modalités de l'association tissulaire après hétéro-greffe entre* Hydra attenuata *et* Pelmatohydra oligactis. Note (*) de Mlle **XÉNIA KOLENKINE**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsqu'on associe deux fragments d'espèces différentes, il se constitue au niveau de la ligne de greffe, une région « chimère » formée par l'association de l'ectoderme de l'espèce *H. attenuata* à l'endoderme de l'espèce *P. oligactis*. Cette région contribue à la différenciation de bourgeons « chimères » qui, en première approximation, se répartissent en deux groupes morphologiquement différents.

1. Deux fragments d'Hydres d'espèces différentes, *Pelmatohydra oligactis* et *Hydra attenuata*, peuvent être réunis de façon à reconstituer un individu complet. Celui-ci présente, dans son évolution, des modalités qui diffèrent

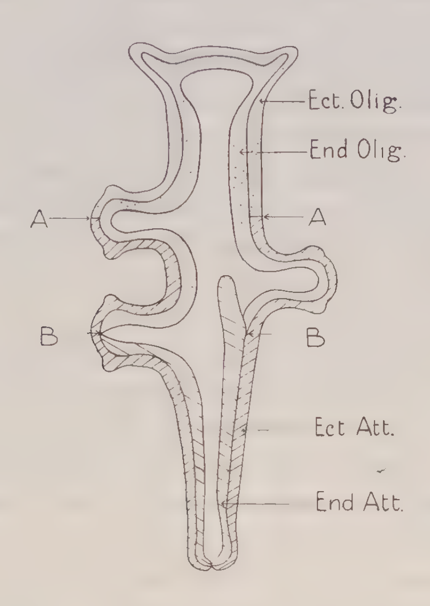
suivant la position d'une des espèces par rapport à l'autre. Ainsi que l'ont montré P. Brien et M. Reniers-Decoen (1955) ([1]), l'association ne se maintiendra pendant plusieurs mois que si la moitié supérieure du corps de *P. oligactis* est greffée sur la moitié inférieure de *H. attenuata*. Entre les deux tronçons d'espèces différentes ainsi associés s'établit alors une compétition qui, à la longue, entraîne la prédominance de l'espèce *oligactis* sur l'espèce *attenuata*. Les observations que j'ai effectuées permettent de concevoir les modalités et les étapes de cette compétition au niveau tissulaire.

Sur le vivant, on distingue de façon très nette la ligne d'affrontement des tissus des deux espèces. En effet, la limite des deux endodermes, *oligactis* et *attenuata*, peut être facilement tracée grâce à l'existence d'une pigmentation endodermique spécifique. Cette pigmentation est essentiellement due à la présence d'inclusions intracellulaires qui représentent des produits d'excrétion ([2]). Au niveau de l'ectoderme incolore, la ligne de contact des deux espèces est toujours marquée par une nette solution de continuité.

Peu après l'opération, les surfaces d'affrontement ectodermiques et endodermiques coïncident ainsi qu'il est normal. Mais cette situation ne se maintient pas : au cours des huit à dix jours qui suivent, on assiste à un déplacement des deux surfaces de contact l'une par rapport à l'autre. Dans tous les cas observés jusqu'à présent, ce déplacement s'est toujours effectué dans la même direction. La ligne d'affrontement endodermique (représentée sur le schéma ci-joint en B) se déplace vers le bas de l'individu et se trouve finalement au-dessous de la surface d'affrontement ectodermique (représentée sur le schéma en A). Ce glissement des deux feuillets l'un par rapport à l'autre a pour conséquence la formation d'une région mixte ou « chimère », constituée d'un ectoderme appartenant à l'espèce *attenuata* qui forme la moitié inférieure de l'Hydre, et d'un endoderme d'origine *oligactis* qui provient du tronçon supérieur.

L'examen des coupes a permis de confirmer ces observations, effectuées tout d'abord sur le vivant. La limite ectodermique entre les deux espèces peut être nettement tracée grâce à l'étude de la répartition des nématocystes holotriches, dont la structure représente un des caractères spécifiques les plus sûrs. En ce qui concerne l'endoderme, la limite est indiquée par un bourrelet cellulaire d'importance variable, d'origine *attenuata*, s'avançant vers l'intérieur de la cavité interne, occupant même parfois une certaine longueur de cette dernière. On trouve aussi de très nombreuses cellules endodermiques globuleuses, isolées et disséminées dans la cavité gastrique. Ces figures histologiques peuvent être interprétées comme le résultat de la dégénérescence d'un lambeau plus ou moins important d'endoderme *attenuata*, décollé de l'ectoderme et refoulé vers l'intérieur

de la cavité où il se dissocie. On peut émettre diverses hypothèses pour expliquer ce décollement de l'épithélium endodermique *attenuata*. On peut supposer, par exemple, qu'il se produit sous la poussée des cellules endodermiques *oligactis*. Ces dernières posséderaient alors un pouvoir de prolifération plus grand et viendraient ainsi envahir progressivement la face interne de l'ectoderme.



2. Les Hydres chimères dont l'ectoderme est uniquement d'origine *attenuata* et l'endoderme d'origine *oligactis*, une fois détachées de la souche, présentent une croissance réduite. En effet, elles deviennent assez rapidement incapables de se nourrir. Elles ne tuent que rarement les proies offertes, et lorsqu'elles arrivent à les immobiliser, ne les ingèrent pas. Jusqu'à présent il ne m'a pas été possible de préserver ces Hydres de la régression. Cette régression apparaît relativement lente et peut s'étaler sur plus d'un mois. Elle ne s'accompagne pas, cependant, d'un arrêt immédiat de l'activité des cellules épithéliales. En effet, on peut voir se former, malgré la taille réduite de l'Hydre, des tentacules surnuméraires parfois en nombre assez important (5 à 6). Ces tentacules sont très pauvres en nématocystes et pratiquement inermes. De telles Hydres présentent des caractères très proches des bourgeons obtenus par P. Brien [1] à la suite d'irradiations par les rayons X. Peut-on admettre que, dans ce cas aussi, la régression soit due à une atteinte des cellules interstitielles qui cesseraient de se multiplier ?

En résumé, contrairement aux observations d'Issayew [2], il n'a pas été possible d'obtenir une souche stable d'Hydres chimères. Deux évolutions sont possibles : la régulation ou la régression. Seules sont capables de

survivre les Hydres possédant des éléments ectodermiques *oligactis*, la régulation s'effectuant par la disparition de l'épithélium ectodermique *attenuata*. Il apparaît cependant intéressant de faire remarquer que l'ectoderme *attenuata* se maintient associé à l'endoderme *oligactis* pendant une période assez longue. Les cellules *attenuata* sont capables de se multiplier et de se différencier pendant plusieurs mois, bien que certains éléments nutritifs qui sont nécessaires au maintien de cette activité leur soient fournis par un endoderme étranger. Les éléments *attenuata* s'accommodent donc, temporairement, d'un endoderme d'espèce différente. Cependant, l'étude des chimères à ectoderme uniquement *attenuata* montre que cette association ectoderme *attenuata*-endoderme *oligactis* est incapable d'assurer le maintien de toutes les activités physiologiques de l'individu. Il faut sans doute imputer ces résultats à une atteinte des deux feuillets, incapables de survivre à l'aide des éléments fournis par un tissu étranger.

En se référant aux résultats exposés dans une Note antérieure, on peut considérer que lors de l'association interspécifique *P. oligactis-H. attenuata*, l'élimination des tissus *attenuata* s'effectue en deux étapes. Dans une première phase, on assiste à l'élimination relativement rapide de l'endoderme *attenuata*. Quant à l'ectoderme *attenuata*, il bénéficie au sein d'individus chimères d'une survie moins limitée et ne régresse que bien plus tardivement. Cependant, se trouvant visiblement dans un état de déficience du fait de l'absence du feuillet endodermique correspondant, il est toujours finalement supplanté par l'ectoderme *oligactis* lorsque celui-ci est présent.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) P. Brien et M. Reniers-Decoen, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 89, 1955, p. 258-325.

(2) I. Issayew, *J. Genetics*, 14, 1924, p. 273-354.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Inactivation de la β-glucosidase des amandes par les rayons* γ. Note (*) de Mme **Cécile Sosa-Bourdouil**, MM. **Paul Bonet-Maury** et **Antoine Sosa**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'émulsine a été inactivée par exposition, à sec et en l'absence de O_2, aux rayons γ du ^{60}Co et la diminution d'activité hydrolytique a été mesurée sur divers β-glucosides. La radioinactivation s'effectue selon une exponentielle. Les dimensions fonctionnelles du groupement hydrolysant calculées suivant la théorie de l'impact sont voisine du poids moléculaire de la β-glucosidase obtenu par d'autres méthodes.

Dans un précédent travail nous avons étudié l'action du rayonnement du cobalt 60 sur l'activité phosphatasique de poudres d'organes végétaux

desséchés [1],[2]. Nous étudions ici l'action du rayonnement γ sur la β-glucosidase de l'émulsine des amandes, préparée suivant la méthode classique de Bourquelot et Bridel et la technique de Courtois [3]. A partir de l'émulsine, qui hydrolyse la liaison β-glucosidique, on n'a pas abouti jusqu'à ce jour à l'isolement d'une β-glucosidase à l'état pur. Helferich avait néanmoins obtenu des extraits plus actifs par purifications successives [4].

L'inactivation par les rayonnements ionisants de cellules, microbes, virus, etc., ou de particules ou molécules actives, pour mesurer leur taille ou leur structure fonctionnelle a été imaginée par Holweck et Lacassagne [5], précisée par Lea [6] et reprise récemment par Pollard et coll. [7].

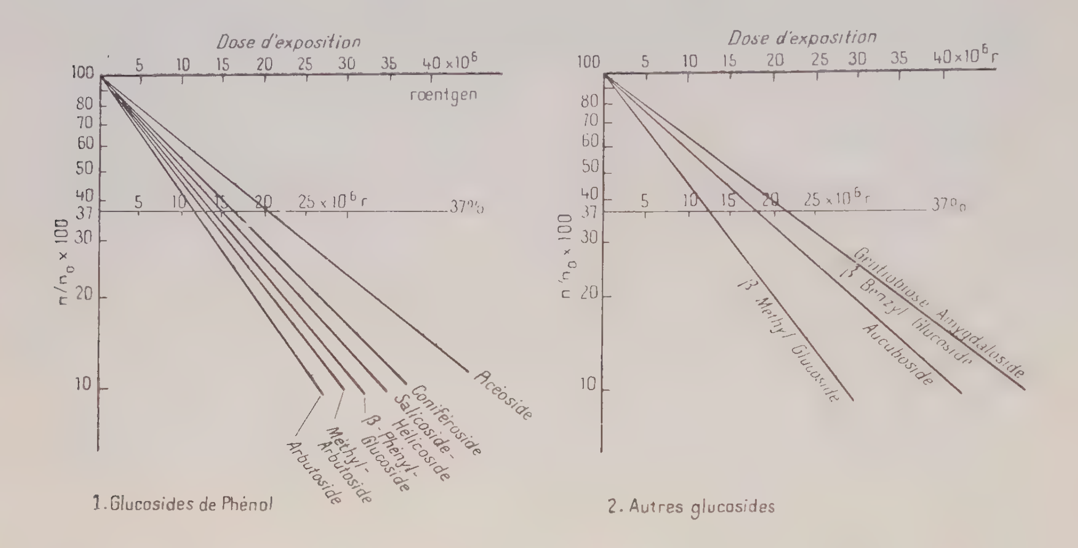
Cette méthode permet, même sur des préparations non purifiées, d'évaluer certaines dimensions fonctionnelles d'un enzyme ou celles des groupements moléculaires responsables de son activité.

Pratiquement, les tubes à essais contenant l'émulsine préalablement desséchée dans un dessiccateur à vide, sont privés d'air à l'aide d'une pompe à palettes (0,01 mm de mercure) et scellés à la lampe. Ils sont alors exposés au rayonnement γ d'une source de cobalt 60 de 100 C environ, donnant un débit d'exposition de 1 000 à 2 000 r/min, suivant la position du tube irradié, pendant des temps allant de 2 à 16 jours et à une température de 18-20°. [8]. La dose d'exposition est mesurée par dosimétrie physique et chimique. Nous avons indiqué précédemment les raisons pour lesquelles on opère sur des poudres desséchées et dans le vide afin de réduire l'effet chimique indirect au profit de l'inactivation directe par les paires d'ions. Comme, d'autre part, la sensibilité de la β-glucosidase à l'oxygène et à l'ozone a été signalée par Helferich [4], il paraissait important d'éliminer autant que possible l'effet oxygène.

L'hydrolyse est effectuée avec 5 ou 10 mg d'émulsine desséchée pour 4 ml de substrat M/10 ou M/20 à pH 5,4. Les tubes sont laissés à la température de 30° dans un thermostat pendant des temps variables selon les glucosides, la vitesse d'hydrolyse étant différente suivant les substrats. Les conditions expérimentales ont été choisies de façon à obtenir des réductions d'activités facilement mesurables pour chaque substrat. Nous avions préalablement étudié l'activité en fonction du temps, de la concentration en enzyme et en substrat à la température de 30°. Les dosages de sucre réducteur (S. R.) ont été effectués sur le filtrat, après défécation au sous-acétate de plomb, et suivant la méthode de G. Bertrand ou celle de Somogyi-Nelson [9].

Les courbes expérimentales (*fig.* 1) montrent que le logarithme de n/n_0 décroît proportionnellement à la dose d'exposition, c'est-à-dire que la loi d'inactivation est une fonction exponentielle ou encore une courbe de Poisson d'ordre 1.

Les droites représentant ces courbes en coordonnées semi-logarithmiques ont des pentes qui varient peu avec les différents glucosides et s'inscrivent dans un faisceau assez étroit.



1. Glucosides de Phénol

2. Autres glucosides

Si l'on calcule, suivant la méthode précédemment décrite, le poids moléculaire de l'enzyme, ou plutôt les dimensions fonctionnelles correspondant à la molécule ou à la particule qui porte l'activité hydrolytique, on trouve les chiffres suivants :

Arbutoside	68 000	Coniféroside	53 000
β-Méthylglucoside	63 000	Aucuboside	43 000
Méthylarbutoside	63 000	Picéoside	38 000
β-Phénylglucoside	57 000	β-Benzylglucoside	35 000
Salicoside	53 000	Amygdaloside	35 000
Hélicoside	53 000	Gentiobiose	35 000

Elles correspondent dans l'ensemble au poids moléculaire de la β-glucosidase indiqué dans la littérature, et obtenu par la méthode de diffusion en milieu liquide.

On peut raisonnablement conclure qu'on a affaire sinon au même corps, du moins à un même groupement portant la fonction β-glucosidasique.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) C. Sosa-Bourdouil et P. Bonet-Maury, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 113.

(2) P. Bonet-Maury et C. Sosa-Bourdouil, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 227.

(3) J.-E. Courtois, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1938, p. 131-133.

(4) B. Helferich, *Erg. Enzymforschung*, 9, 1943, p. 70.

(5) F. Holweck, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 380; A. Lacassagne, *J. Radiol. et Electr.*, **26**, 1944, p. 45-349.

(6) H. Lea, *Action of Radiations on living cells*, 1946, Cambridge University Press.

(7) E. C. Pollard et coll., *Progress in biophysics*, 5, 1955, p. 72, Pergamon Press, Londres.

(8) Les irradiations ont été effectuées par Mlle Deysine, M. Patti et Mme Provot à l'Institut du Radium (Laboratoire Curie).

(9) Les dosages ont été réalisés avec l'aide de Mme J. Périchon du Centre National de la Recherche Scientifique.

BIOCHIMIE. — *Sur les produits de la desmolyse de l'acide ascorbique* in vitro. Note (*) de MM. **Claude Nofre**, **André Cier** et **Barthélémy Drevon**, présentée par M. René Fabre.

L'étude cinétique du dégagement d'anhydride carbonique qui accompagne la décomposition de l'acide ascorbique en milieu phosphate de pH 7,2 à $+37^{\circ}$ C et celle de certains intermédiaires de cette réaction permettent de ranger l'acide ascorbique parmi les précurseurs biochimiques de l'acide formique.

Par l'ensemble des réactions biochimiques auxquelles il donne lieu, l'acide ascorbique apparaît actuellement davantage comme un « substrat » que comme un transporteur d'hydrogène susceptible d'entrer dans certains systèmes, en équilibre réversible (1).

La possibilité d'un mécanisme non spécifique d'hydroxylation aromatique (2) et la formation au cours de la dégradation de substances de type réductone (3) donnent toute son importance au dénombrement des produits d'oxydation de l'acide ascorbique.

Nous avons suivi l'évolution de solutions aqueuses d'acide ascorbique et déhydroascorbique de concentration 5.10^{-3} M, en présence d'oxygène, en tampon phosphates pH 7,2, à la température de 37° C. L'eau distillée de résistance spécifique $12,4.10^{3}\,\Omega.\mathrm{cm}^{-1}$ assure dans ce cas un apport suffisant en ions oxydocatalytiques du type Z^{n+1}.

La cinétique du dégagement d'anhydride carbonique qui accompagne l'apparition de groupements réducteurs diénoliques au cours de la dégradation a permis de préciser qu'une première fonction de structure réductonique apparaît sur la chaîne hexacarbonée de l'acide déhydroascorbique (I) sans desmolyse du squelette initial, après cétoénolisation préalable (II) et ouverture de la fonction lactone (III), conformément à l'hypothèse de Ghosh et Rakshit (4).

L'acide dicétogulonique, étape transitoire possible de la dégradation, n'a pas été décelé.

La substance (III) a été extraite par l'oxyde d'éthyle privé de peroxydes. C'est un liquide jaune, instable, qui réduit le réactif de Tillmans et présente la bande d'absorption du groupement diénol ($\lambda_m = 261$ mμ). Sa structure est celle d'un acide L-3-diénol, 2-cétogulonique (acide tétrahydroxy-3.4.5.6, hexène-3, one-2 oïque-1). Son isolement a été fait à l'état de mono-2.4 dinitro-

phénylhydrazone, cristallisant dans le mélange éthanol-acétone en longues aiguilles orangées (F 126°C, $\lambda_m = 272$ et 359 mμ dans le méthanol). En présence d'une quantité équimoléculaire de 2.4-dinitrophénylhydrazine, cette hydrazone donne, à chaud, la bis-2.4-dinitrophényhydrazone de l'acide dicétogulonique (F 280°C, $\lambda_m = 348$ mμ).

```
        O                  O                  O
        ||                 ||                 ||
        C                  C                  C—O
        |       |          |       |
        C═O     |          C—O     |          C—O
        |       O   H+     |       O   OH⁻    |
        C—O         →      C—O         →      C—O⁻
        |       |          ||      |          ||
     H—C ———————|          C       |          C—OH
        |
   HO—C—H             HO—C—H             HO—C—H
        |                  |
      CH₂OH              CH₂OH              CH₂OH
       (I)                (II)               (III)
```

Les ions phosphates, comme on l'a signalé pour l'acide déhydroascorbique ([5]), provoquent l'hydrolyse de l'acide 3-diénol 2-cétogulonique avec formation d'oxalate. L'acide oxalique apparaît aussi en l'absence d'oxygène et l'on peut en conclure que le mécanisme de la rupture de la chaîne carbonée est de nature hydrolytique et non oxydative. L'hydrolyse ne se produit pas en tampon borates de même pH, ce qui semble indiquer une participation des ions phosphatés.

Au phénomène d'hydrolyse, non quantitatif, se superpose une action oxydative. Par perte de deux électrons, l'acide diénolcétogulonique conduit à un intermédiaire instable, l'acide 1.2.3-tricétagulonique, qui subit spontanément une décarboxylation et un dédoublement avec production d'acide formique que nous avons pu caractériser.

En résumé, l'acide ascorbique à pH 7,2 en tampon phosphates s'oxyde en acide déhydroascorbique. Cet acide, par cétoénolisation et délactonisation conduit à l'acide L-3-diénol-2 cétogulonique dont l'activité *in vivo* paraît probable.

Sa desmolyse peut s'effectuer, soit par mécanisme hydrolytique avec formation d'oxalate, soit par mécanisme oxydatif, avec formation d'anhydride carbonique et d'acide formique et cette dernière réaction permet de ranger l'acide ascorbique parmi les précurseurs biochimiques de formiates.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(¹) P. Douzou et A. M. Le Clerc, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3095.

(²) S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod et P. Brodie, *J. Biol. Chem.*, **208**, 1954, p. 731.

(3) B. Drevon, C. Nofre et A. Cier, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 607.
(4) J. C. Ghosh et P. C. Rakshit, *Biochem. Z.*, **299**, 1938, p. 394.
(5) B. Rosenfeld, *J. Biol. Chem.*, **150**, 1943, p. 281.

(*Laboratoire de Chimie de la Section Technique de Recherches et d'Etudes des Services de Santé des Armées, Laboratoire de Pharmacochimie, Faculté mixte de Médecine et Pharmacie*, 8, *avenue Rockefeller, Lyon*, 7e.)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique des intermédiaires fondamentaux dans la synthèse* de novo *et la dégradation métabolique des acides nucléiques.* Note de (*) Mme **Alberte Pullman** et M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie (1).

Un ensemble des travaux très récents parmi lesquels il faut citer en premier lieu ceux de Buchanan, Greenberg et leurs collaborateurs (2), (3), (4)

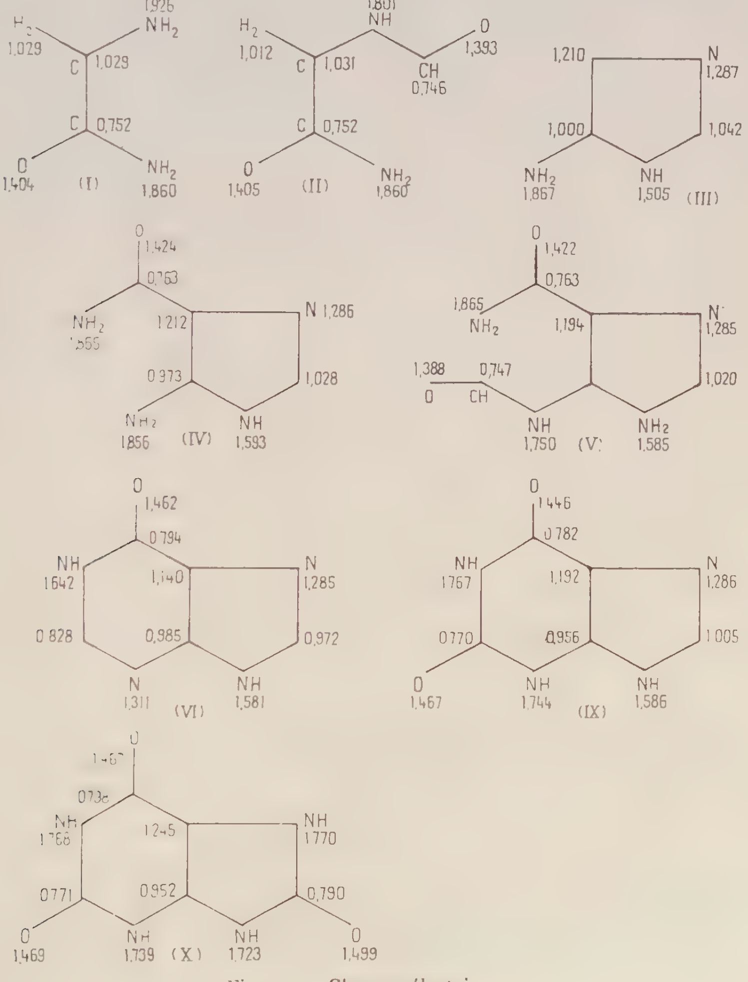


Fig. 1. — Charges électriques.

ont permis de reconstituer les étapes intermédiaires de la synthèse *de novo* et de la dégradation métabolique des acides nucléiques. Les intermédiaires essentiels de la synthèse *de novo* sont constitués par les ribotides de la glycinamide (I), de la formylglycinamide (II), du 5-amino-imidazole (III), de la 5-amino-4-imidazole carboxamide (IV), de la 5-formamido-4-imidazole carboxamide (V), de l'hypoxanthine (VI) et de l'adénine (VII) ou de la guanine (VIII). Les éléments essentiels sur le chemin de la dégradation [qui repasse par (VII) ou (VIII) et (VI)] sont constitués par la xanthine (IX) et l'acide urique (X), la dégradation se poursuivant ensuite par l'ouverture du cycle purique.

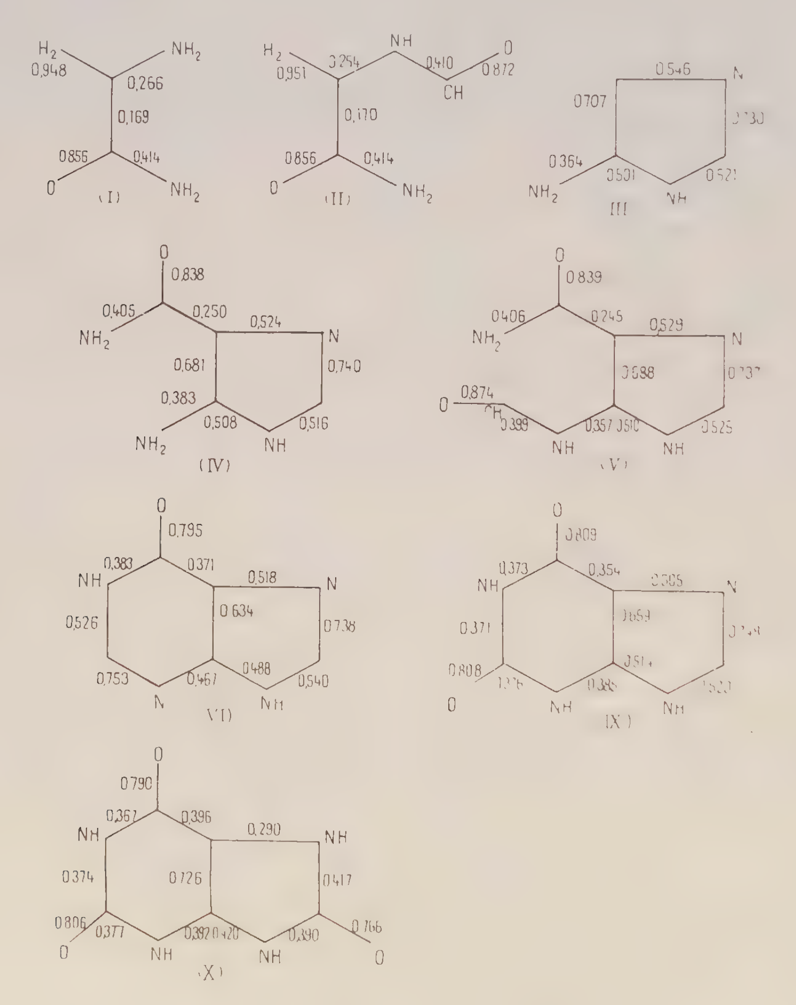


Fig. 2. — Indices de liaison mobile.

La connaissance de la structure électronique de ces éléments intermédiaires fondamentaux est intéressante, car elle permet de suivre d'une manière continue l'évolution des niveaux énergétiques et la modification

du nuage électronique associés avec la formation et la décomposition des acides nucléiques. Mais, en plus de cet intérêt *per se*, cette connaissance paraît être particulièrement utile pour l'élucidation éventuelle du mécanisme d'action des différents types de composés actif en chimiothérapie anticancéreuse, surtout des différents types d'antimétabolites. En effet, les antimétabolites agissent en bloquant les différentes étapes de la synthèse *de novo* ([5]) : les antimétabolites de l'acide folique bloquent la formation du squelette purique au niveau de la transformation I → II et IV → V; l'azasérine, antagoniste de la glutamine, agit de même mais au niveau de la transformation II → III; les antimétabolites puriques et pyrimidiques affectent le mécanisme normal de l'interconversion des bases puriques en bloquant les transformations VI → VII et VI → VIII, etc. Il est donc évident que la connaissance de la structure électronique des intermédiaires normaux de la synthèse *de novo* des acides nucléiques complète utilement celle des antimétabolites et doit contribuer à l'élucidation éventuelle du mécanisme de l'action thérapeutique de ces derniers.

Cette Note présente les principaux résultats du calcul, effectué par la méthode des orbitales moléculaires, pour les bases libres des composés précités, à l'exception de l'adénine et de la guanine pour lesquels ils ont déjà été reproduits ([6]).

Énergies des orbitales moléculaires occupées.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
0,763	0,815	0,312	0,332	0,371	0,402	0,486	0,307	0,397	0,172
1,032	1,033	1,114	1,031	1,031	1,059	0,913	1,016	1,051	1,021
2,179	2,114	1,421	1,117	1,118	1,190	1,101	1,067	1,121	1,063
2,997	2,854	2,372	1,421	1,398	1,774	1,610	1,209	1,400	1,412
–	3,037	–	2,341	2,302	2,315	1,945	2,302	2,303	1,950
–	–	–	2,952	2,885	3,081	2,552	2,328	2,852	2,841
–	–	–	–	2,965	–	–	3,088	3,214	3,047
									3,245

Les détails des calculs et la discussion des résultats seront donnés au *Bulletin de la Société Chimique de France*.

(*) Séance du 3 mars 1958.

([1]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Public Health Service des États-Unis.

([2]) J. M. Buchanan, J. G. Flaks, S. C. Hartman, B. Levenberg, L. N. Lukens et L. Warren dans *The Chemistry and biology of purines*, Ciba Foundation Symposium, London, 1957, p. 233 et les références qui y sont indiquées.

([3]) G. R. Greenberg et L. Jaenicke, *ibid.*, p. 204 et les références qui y sont indiquées.

([4]) Pour des articles généraux sur ce sujet on peut voir M. P. Schulman dans D. M. Greenberg, *Chemical Pathways of Metabolism*, Academic Press, New-York, 1, 1954, p. 223 et P. Reichard dans E. Chargaff et J. N. Davidson, *The nucleic acids*, Academic Press, New-York, 2, 1955, p. 277.

(5) *Voir* par exemple dans *The Leukemias*, Henry Ford Hospital International Symposium, Academic Press, New-York, 1957, J. H. BURCHENAL, p. 625; J. M. BUCHANAN, B. LEVENBERG, I. MELNICK et S. C. HARTMAN, p. 523 et J. H. BURCHENAL, *Current Res. in Cancer Chemotherapy*, Rapport n° 4, 1956, p. 3.

(6) A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 380; A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Existence, isolement et propriétés physico-chimiques d'un cytochrome C de* Thiobacillus denitrificans. Note (*) de MM. **JEAN-PAUL AUBERT, GÉRARD MILHAUD, CHRISTIAN MONCEL** et Mlle **JACQUELINE MILLET**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons montré l'existence chez *Thiobacillus denitrificans* d'un cytochrome de type C. Ce cytochrome a été isolé par extraction aqueuse à chaud des bactéries séchées, puis purifié par adsorbtion sur amberlite IRC 50 et élution à l'ammoniaque. Les propriétés physicochimiques de ce cytochrome ont été étudiées.

La bactérie chimioautotrophe *Thiobacillus denitrificans* tire l'énergie nécessaire à l'assimilation du CO_2 de l'oxydation du thiosulfate en sulfate, l'accepteur d'électrons étant le nitrate ou l'oxygène de l'air. Nous avons montré précédemment qu'à l'oxydation du thiosulfate était couplée une phosphorylation se traduisant par la synthèse de l'adénosine-5'-triphosphate (1). Des recherches ultérieures sur le mécanisme de cette oxydation ont montré le rôle d'un cytochrome de type C.

1. MISE EN ÉVIDENCE DU CYTOCHROME DANS LES BACTÉRIES ENTIÈRES. — Le spectre d'absorption différentielle des bactéries à l'état réduit par rapport aux bactéries à l'état oxydé est représenté sur la figure 1. Les conditions expérimentales

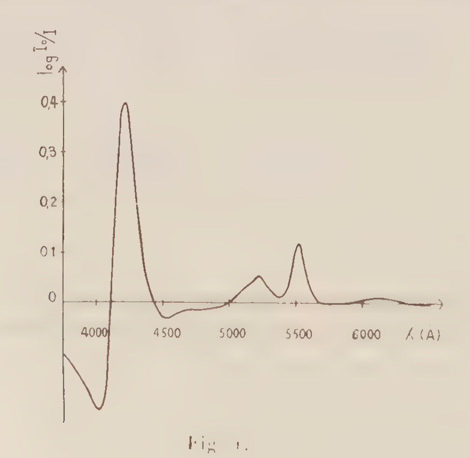


Fig. 1.

sont les suivantes : chaque cuve contient, pour un volume total de 3 ml, une suspension de bactéries lavées (poids sec, 6,6 mg) et du tampon phosphate de

potassium 5.10^{-3} M, pH 7,0. La cuve de référence contient du nitrate de potassium $6,6.10^{-3}$ M, la cuve expérimentale du thiosulfate de sodium $2,7.10^{-3}$ M. On attend quelques minutes afin que les transporteurs d'électrons soient dans un cas complètement oxydés, dans l'autre complèment réduits. On enregistre le spectre différentiel des bactéries au spectrophotomètre Cary.

Ce spectre présente un maximum peu significatif sur une bande étalée vers 6 125 Å et trois maximums à 5 522 5 221 et 4 218 Å caractéristiques d'un cytochrome du type C.

2. Isolement du cytochrome. — La méthode de purification du cytochrome est inspirée de celle décrite par Postgate [2] pour le cytochrome C_3 de *Desulfovibrio desulfuricans*.

Les bactéries sont cultivées de la manière précédemment décrite [3]. Elles sont centrifugées, puis séchées à l'acétone froide, le rendement à partir de 150 l de milieu est, après 48 h de croissance, de 25 g de bactéries sèches.

On met en suspension 16 g de poudre bactérienne dans 800 ml de tampon phosphate de potassium 0,033 M, pH 6,9. La suspension est portée à l'ébullition pendant 3 mn, refroidie, centrifugée; le liquide surnageant est dialysé pendant 48 h contre de l'eau distillée.

Le cytochrome est ensuite purifié par adsorption sur de l'amberlite IRC 50. Cette résine (200-400 « meshs ») est activée avec de l'ammoniaque 2 N, puis lavée dans une colonne (H = 6,8 cm, Ø = 2,1 cm) avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'éluat soit environ $6,6 \times 10^{-3}$ N. On fait passer à travers la colonne l'extrait dialysé à la vitesse de 120 ml/h. On lave ensuite à l'eau distillée, le cytochrome reste adsorbé en une zone très franche en haut de la colonne, on l'élue à l'ammoniaque 0,25 N. L'éluat est lyophilisé, on obtient ainsi 22 mg de résidu sec.

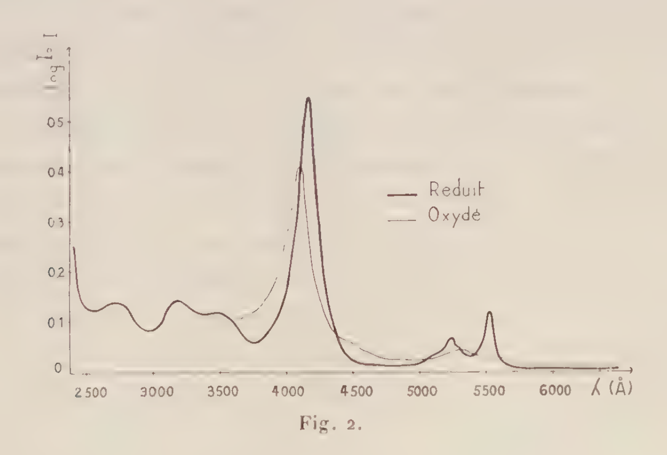


Fig. 2.

3. Propriétés physiques et chimiques du cytochrome — *Dosage du fer*. — Le fer est dosé par la méthode à l'α.α'-dipyridile [4], sa teneur dans le cytochrome est de 0,39 %.

Spectre. — La figure 2 rapporte les spectres du cytochrome oxydé et réduit à la concentration de 66 μg/ml dans du tampon phosphate 0,02 M, pH 7,0.

Les différents maximums pour le cytochrome réduit se trouvent aux longueurs d'ondes suivantes : α, 5522 Å ; β, 5223 Å ; γ, 4157 Å ; δ, 3168 Å ; le pic γ oxydé se trouve à 4102 Å.

Les rapports d'absorption des différents maximums sont :

$$\frac{\gamma(\text{réduit})}{\alpha(\text{réduit})}=4,6,\quad \frac{\gamma(\text{réduit})}{\beta(\text{réduit})}=8,8,\quad \frac{\text{maximum à 2 700 Å}}{\alpha(\text{réduit})}=1,18,\quad \frac{\gamma(\text{réduit})}{\gamma(\text{oxydé})}=1,37.$$

Les ε d'absorption du composé réduit exprimés en $(\text{at. de Fe}/\text{l})^{-1}$, cm^{-1}, sont $2,58.10^4$ pour α, $1,34.10^4$ pour β et $11,9.10^4$ pour γ.

Électrophorèse sur papier. — En tampon tris (hydroxyméthyl) aminométhane pH 8,25 le cytochrome migre vers la cathode en laissant une très légère traînée jaunâtre au départ. A pH 10,2 il migre plus lentement vers la cathode, dans ce cas l'impureté jaunâtre migre vers l'anode.

Potentiel d'oxydo-réduction. — Le potentiel est mesuré par rapport à celui du système ferrocyanure/ferricyanure [6]. A pH 6,8 le E'_0 du cytochrome bactérien est de + 0,270 V ; dans les mêmes conditions expérimentales le E'_0 trouvé pour le cytochrome C de cœur de bœuf est de + 0,284 V.

Appréciation de la pureté. — Si l'on compare les valeurs des ε d'absorption à ceux du cytochrome C de bœuf [5], α, $2.71.10^4$; β, $1,54.10^4$; γ, 13.10^4, en supposant que les poids moléculaires soient semblables, la pureté du cytochrome bactérien est d'environ 90 %.

En se fondant sur le contenu en fer, la pureté est de (0,39/0,45) 100 = 87 %.

Propriétés chimiques. — Le cytochrome en solution est stable à 100° pendant 5 mn à pH 7,0, il ne présente aucune variation de spectre en présence de CO. Il est réduit par le dithionite, oxydé par le ferricyanure. Aux pH voisins de la neutralité il n'est pas autoxydable, mais le devient aux pH acides et alcalins.

3. Contenu en cytochrome des bactéries. — Le spectre différentiel rapporté sur la figure 1 permet d'apprécier la concentration en cytochrome des bactéries, en comparant les valeurs des maxima d'absorption à celles du spectre différentiel du cytochrome purifié. Les bactéries contiennent environ 3,5 % de cytochrome.

Conclusion. — Par ses propriétés, le cytochrome isolé de *Thiobacillus denitrificans* s'apparente au groupe du cytochrome C. Il prend place parmi les différents cytochromes C bactériens isolés, cytochrome C_3 de *Desulfovibrio desulfuricans* [2], cytochrome C_4 et C_5 d'*Azotobacter vinelandii* [7], cytochrome C de *Rhodospirillum rubrum* [8] et semble différer davantage du cytochrome S isolé de *Thiobacillus thioparus* [9].

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) G. Milhaud J. P. Aubert et J. Millet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1289.

(2) J. R. Postgate, *J. Gen. Microbiol.*, 14, 1956, p. 545.

(3) J. P. Aubert, G. Milhaud et J. Millet, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 516.
(4) D. Keilin et E. F. Hartree, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 289.
(5) D. Keilin et E. C. Slater, *Brit. Med. Bull.*, 9, 1953, p. 89.
(6) H. E. Davenport et R. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, B, 139, 1952, p. 327.
(7) A. Tissières et R. H. Burris, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 582.
(8) L. Vernon et M. D. Kamen, *J. Biol. Chem.*, 211, 1954, p. 643.
(9) R. Klimer, B. Skarzyaski et T. W. Szczepkowski, *Acta biochem. Polonica*, 3, 1956, p. 261.

(*Institut Pasteur, Paris, Service des Fermentations, Laboratoire des Isotopes.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Renouvellement des acides gras des esters du cholestérol et glycérides hépatiques et plasmatiques chez le Rat normal.* Note (*) de Mlle **Annick Louédec**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On étudie chez le Rat normal, après injection intrapéritonéale d'acétate 1-C^{14}, la synthèse des acides gras et leur incorporation dans les glycérides et esters du cholestérol du foie et du plasma.

Les esters du cholestérol plasmatiques ont souvent été considérés comme une forme de transport des Acides Gras (A. G.). La nature de ceux-ci diffère largement de celle des A. G. des autres lipides du plasma; le cholestérol est estérifié pour une large part par les A. G. essentiels non synthétisables par l'organisme. Ce fait entraîne un certain nombre de problèmes d'intérêt physiologique. Dans le but de les aborder, nous avions mis au point une technique chromatographique permettant d'obtenir quantitativement à l'état pur ces esters du cholestérol (1) et nous l'avons ensuite adaptée aux divers tissus.

Nous rapportons ici les résultats concernant le renouvellement dans le foie et le plasma du Rat normal, des A. G. des glycérides (G.) des esters du cholestérol (E. C.) et de l'ensemble des lipides non phospholipidiques (N. P. L.). Le renouvellement des A. G. des phospholipides de ces mêmes animaux a fait l'objet d'une publication de M. Pascaud (2). Nous ne ferons pas état des résultats concernant le tissu adipeux, les activités absolues faibles des A. G. en rendant l'interprétation délicate.

Mode opératoire. — On utilise des rats mâles Wistar âgés de 7 à 10 mois. Après 12 h de jeûne, on pratique une injection intrapéritonéale d'acétate -1-C^{14}, à la dose de 25 μC pour 100 g de rat. Le rat est décapité après des durées variant de 15 mn à 6 h et le sang recueilli. Le foie est perfusé avant prélèvement pour éviter la contamination par les lipides plasmatiques. L'extrait lipidique de ces deux tissus est débarrassé des phosphatides remis en solution dans le benzène. On prélève une partie aliquote pour l'étude des acides gras N. P. L., et le reste de la solution est passé sur colonne d'alumine (1). Les esters du cholestérol seuls restent en solution,

on les recueille totalement par lavage au benzène de la colonne. Les glycérides sont fortement adsorbés et partiellement hydrolysés. Un épuisement de la colonne au chloroforme permet d'obtenir la solubilisation du cholestérol libre et de 60 % au maximum des glycérides présents au départ. Les A. G. non estérifiés restent adsorbés. La fraction des glycérides éluée est représentative des glycérides totaux du tissu comme le montrent le tableau et les courbes d'activité des A. G. des fractions G. et N. P. L.

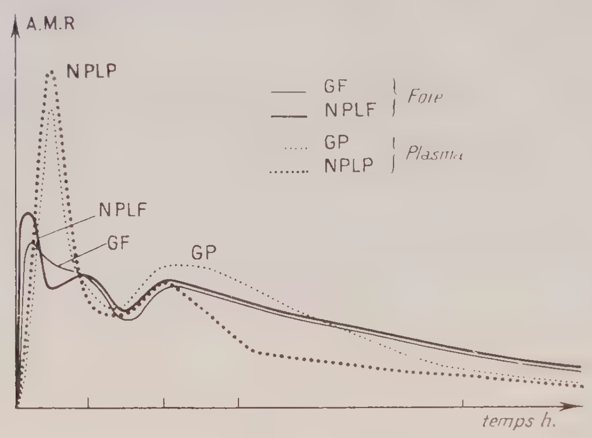


Fig. 1. — Activité des A.G. des Glycérides (G) et des non-Phospholipides (N.P.L.).

Les trois solutions sont évaporées et l'on saponifie selon Lemeland. Les A. G. sont alors extraits, pesés, titrés et leur activité mesurée en couche mince sur disque rhodié. On l'exprime en activité molaire relative (A. M. R.), c'est-à-dire activité par molécule d'A. G. du lipide considéré/activité injectée par 100 g de rat.

Activité molaire relative des acides gras.

	Foie.			Plasma.		
Temps (h).	N. P. L.	Glycérides.	Esters du cholestérol.	N. P. L.	Glycérides.	Esters du cholestérol.
1/4	2,59	2,20	0,58	2,28	1,15	0,11
1/2	1,61	1,85	0,96	4,5	4,05	0,66
1	1,74	1,80	1,22	1,35	1,51	0,79
1 1/2	1,27	1,16	1,51	1,25	1,39	0,68
2	1,64	1,55	1,67	1,73	1,86	0,66
3	1,34	1,41	1,09	0,85	1,75	0,45
6	0,73	0,71	0,49	0,49	0,54	0,40

Résultats et discussion. — Les résultats relatifs à l'A. M. R. des A. G. des lipides du plasma et du foie sont groupés dans le tableau et les figures 1 et 2.

On constate :

1° Que pour les glycérides et fraction N. P. L., les courbes présentent toujours deux maxima aigus d'activité (pics), alors que pour les esters

du cholestérol, on a un seul maximum. La signification de cette différence sera commentée ailleurs, elle tient au fait que le cholestérol possède une seule fonction alcool. Les pics d'activité au cours de la première demi-heure traduisent une synthèse rapide d'A. G. à partir d'acétate suivie d'une incorporation rapide dans le lipide considéré. Un maximum « étalé » représente au contraire une incorporation lente.

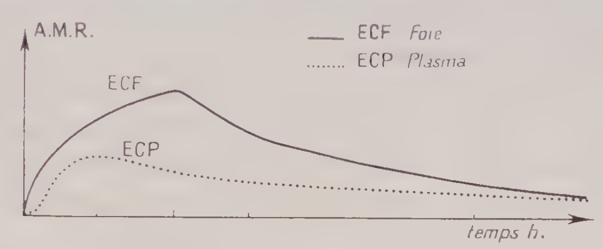


Fig. 2. — Activité des A.G. des Esters du cholestérol (E.C.).

2° *Examen des lipides hépatiques.* — Les courbes concernant les N. P. L. et glycérides sont comparables, sauf durant la première demi-heure où le marquage des N. P. L. est plus élevé. Des expériences en cours avec M. Pascaud montrent que cette différence tient à la présence dans les N.P.L. d'A. G. libres nouvellement synthétisés, intensément marqués. La superposition des deux courbes après 1 h suggère que ces A. G. libres ont un renouvellement extrêmement rapide; en effet, l'activité de l'acétate étant devenue négligeable, les A. G. libres synthétisés ne sont plus actifs.

Le deuxième pic des glycérides et N. P. L. coïncide avec l'unique maximum des esters du cholestérol (2 h). La nature des A. G. de ces divers lipides étant comparable dans le foie, l'allure des courbes d'évolution révèle une incorporation différentielle due à la nature des fonctions alcool en jeu (cholestérol, glycérol). A partir de la deuxième heure les phases décroissantes des trois courbes sont comparables. Nos calculs montrent que les vitesses d'incorporation des A. G. sont du même ordre : 23 % des A. G. sont incorporés par heure dans les glycérides et 20 % dans les esters du cholestérol.

3° *Examen des lipides plasmatiques.* — Ici encore, la comparaison des courbes des N. P. L. et des glycérides montre que, comme dans le foie, les A. G. libres plasmatiques ont une activité supérieure à celle des A. G. estérifiés. Le premier pic de ces deux fractions pour le plasma succède dans le temps à celui du foie, ce qui suggère que la fraction des A. G. des glycérides plasmatiques provenant du foie est transférée sous forme A. G. libres. Les A. G. des esters du cholestérol ont une activité toujours inférieure à celle des esters du cholestérol hépatiques et leur maximum d'activité, atteint dès la première heure, précède celui du foie, excluant un transfert direct de ces esters du foie vers le plasma. Par ailleurs, les diffé-

rences dans l'intensité d'activité des A. G. incorporés tient aussi à leur nature, selon qu'il s'agit du foie ou du plasma. Les esters du cholestérol plasmatiques renferment environ 30 % d'acide linoléique non marqué, abaissant d'autant l'activité globale de ces esters. Les A. G. des esters du cholestérol hépatiques sont, au contraire, de même nature que ceux des glycérides de ce tissu (prédominance d'acide oléique et faible teneur en polydésaturés). Ces différences de constitution confirment l'absence d'un transfert direct foie-plasma.

Conclusions. — Nos recherches montrent que : 1° les glycérides et esters du cholestérol hépatiques sont renouvelés par incorporation d'A. G. synthétisés *in situ*; 2° les glycérides plasmatiques incorporent des A. G. d'origine hépatique; 3° les esters du cholestérol hépatiques ne sont pas transférés sous cette forme dans le plasma; 4° les A. G. non estérifiés du plasma, à renouvellement très rapide, proviennent, au moins en partie, des A. G. libres du foie.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) G. Clément, J. Clément et A. Louédec, *Arch. Sc. Phys.*, 8, 1954, p. 233-250.

(2) M. Pascaud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1312.

(*Laboratoire de Physiologie. Institut du Cancer. Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de détection des alcaloïdes du pavot par chromatographie sur papier.* Note (*) de M. **Jacques Massicot**, présentée par M. René Fabre.

Grâce à un système de solvants inédit et à un nouveau mode de révélation des taches, il est possible de séparer les principaux alcaloïdes de l'opium (morphine, codéine, thébaïne, narcotine, papavérine), et de caractériser des quantités de l'ordre de 0,005 μg de certains d'entre eux.

Dans le cadre d'une étude sur la biogenèse des alcaloïdes dans les plantules de pavot nous avons été amené à élaborer une méthode de caractérisation et de détermination semi-quantitative de tels alcaloïdes par chromatographie de partage sur papier. Divers systèmes de solvants avaient été proposés antérieurement par plusieurs auteurs mais, ou bien les mélanges préconisés ne permettaient pas de séparer la narcotine et la papavérine l'une de l'autre (1), (2), ou bien les taches obtenues étaient insuffisamment distinctes pour une détermination précise (3). Après avoir essayé systématiquement un certain nombre de techniques, nous avons obtenu des résultats satisfaisants en opérant sur papier Whatman n° 1 tamponné à pH 9 (au moyen de soude et d'acide borique) et avec un solvant à base d'éther, dioxanne, acide acétique et eau dans les proportions 65-35-10-10.

Les valeurs des R_f à la température de 20° sont alors les suivantes : morphine 0,18; codéine 0,25; thébaïne 0,42; papavérine 0,59; narcotine 0,70.

Pour révéler les alcaloïdes sur le chromatogramme, on utilise généralement l'iodobismuthate de potassium (réactif de Dragendorff modifié par Munier et Machebœuf [1]). Ce complexe est obtenu en mélangeant des solutions d'iodure de potassium et de sous-nitrate de bismuth; pour éviter son hydrolyse, il est nécessaire d'acidifier assez fortement le milieu, ce qui a pour effet de provoquer une diffusion partielle des taches, qui empêche une détermination précise. Pour remédier à cet inconvénient nous avons songé à préparer directement le complexe sur le chromatogramme en vaporisant d'abord la solution aqueuse d'iodure de potassium, puis (après séchage) la solution de sous-nitrate de bismuth. Dans ces conditions les alcaloïdes de l'opium donnent des taches rouge-orange, comme avec le réactif de Munier, mais autour de ces taches on observe en plus une zone jaune qui se détache très nettement du reste du chromatogramme coloré en gris par l'iodure de bismuth précipité. La coloration rouge est due à la réaction de Dragendorff proprement dite [formation du complexe $(BiI_3)_m$ alcaloïde $(IH)_n$ [4]] et la limite de sensibilité est du même ordre de grandeur qu'avec le réactif de Munier, soit 0,5 à 5 μg; mais la coloration jaune est beaucoup plus sensible et permet de révéler dans les conditions précédemment décrites, des taches contenant jusqu'à 0,05 μg d'alcaloïde. Les réactifs utilisés pour la révélation ont la composition suivante : solution aqueuse d'iodure de potassium à 0,07 %; sous-nitrate de bismuth à 0,1 % (dans une solution aqueuse d'acide perchlorique à 4 %).

Si l'on veut se contenter de différencier la morphine et la codéine, on peut effectuer la chromatographie sur papier non tamponné, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la réaction. Mais, dans ce cas, il est nécessaire de modifier la concentration des réactifs de la façon suivante : iodure de potassium à 0,16 %, sous-nitrate de bismuth à 0,1 % (dans l'acide perchlorique à 0,5 %). On peut ainsi déceler jusqu'à 0,005 μg de morphine ou de codéine. Dans ces conditions, à l'emplacement des taches, l'iodure de bismuth gris est remplacé par la coloration jaune et il est à remarquer que la quantité de sel de bismuth présente est plus de 100 fois supérieure à la quantité d'alcaloïde sur la même surface du chromatogramme. Il semble donc qu'il n'y ait pas alors réaction avec formation d'un complexe, mais plutôt qu'on ait affaire à un phénomène de nature catalytique : l'alcaloïde favoriserait l'hydrolyse de l'iodure de bismuth BiI_3 en oxyiodure BiOI, réaction qui, dans les conditions normales, n'a lieu que lentement à froid [5]. Nous reviendrons sur cette question dans une publication ultérieure.

Les révélateurs préconisés peuvent être utilisés avec succès pour la caractérisation de tous les corps qui réagissent avec le réactif de Dragen-

dorff; cependant, en dehors des alcaloïdes de l'opium, seules l'atropine et la brucine donnent lieu à la coloration jaune permettant de déceler de très faibles quantités de bases organiques. Il semble donc que cette réaction soit caractéristique du noyau pipéridique, car les substances telles que la choline, la bétaïne, la pilocarpine ou la nicotine donnent uniquement la coloration rouge due au composé d'addition avec l'iodobismuthate.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) R. Munier et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 1144.

(2) H. M. Rauen, *Biochem. Taschenbuch*, p. 1138.

(3) B. Bonnichsen et coll., *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p, 1280,

(4) M. François et L. G. Blanc, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 273.

(5) P. Pascal, *Traité de Chimie minérale*, 4, p. 156.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la structure du tétraholoside : Lychnose.*

Note (*) de MM. **Alf Wickström**, **Jean-Émile Courtois**, **Paul le Dizet** et **André Archambault**, présentée par M. René Fabre.

Le lychnose est scindé par hydrolyse sulfurique partielle en mélibiose et un α-galactosido-fructose. Par méthylation puis hydrolyse il conduit à 2 mol de tétraméthyl-2.3.4.6 D-galactose, une de triméthyl-2.3.4 D-glucose et un peu moins de un mol de triméthyl-3.4.6. D-fructose. Il s'agit donc d'un α.D-galactopyranosyl-1 → 6 α-D-glucopyranosyl-1 → 2 β-fructofuranosyl-1 → 1 α-D- galactopyranoside.

En 1956 nous avions réussi (1) à séparer divers holosides nouveaux des racines de *Lychnis dioïca* L. (Caryophyllacées).

Les racines récoltées en juin ou octobre renfermaient le même tétraholoside non réducteur que nous avons proposé de dénommer *lychnose*. Il libère par hydrolyse totale 2 mol de galactose, une de glucose et une de fructose.

Le glucose et le fructose sont réunis comme dans le saccharose, isolé après élimination des galactoses par l'α-galactosidase. Les quantités d'acide periodique réduit et d'acide formique libéré par cette oxydation permettaient de considérer que la structure la plus probable du lychnose était celle d'un α-D-galactopyranosyl-1 → 6 α-D-glucopyranosyl-1 → 2 β-fructofuranosyl-x → 1 α-D-galactopyranoside. La liaison entre fructose et galactose s'établissant à partir d'une des deux fonctions alcool primaire du fructose. Nous avions tendance à envisager de préférence une liaison 6 → 1 car l'hydrolyse α-galactosidasique partielle conduisait à un corps migrant par chromatographie d'une façon voisine du planteose.

Nous pouvons confirmer la structure proposée et opter définitivement pour une liaison 1 → 1 entre fructose et galactose.

1° Par séjour de 48 h à 37° dans SO_4H_2 O, 4 N il y a rupture assez sélective

de la liaison entre le glucopyranose et le fructofuranose. Dans les produits d'hydrolyse nous avons :

a. identifié par chromatographie sur papier un corps migrant avec différents solvants comme le mélibiose (α-galactosido-1 $\rightarrow$ 6-glucose);

b. séparé par chromatographie circulaire sur papier un galactosido-fructose dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = +58°,9$ (H_2O).

Il est hydrolysé par l'acide sulfurique dilué ou l'α-galactosidase du Café en une mol. de galactose et une de fructose.

Le corps obtenu a une mobilité chromatographique assez voisine mais nettement distincte de celle du plantéobiose (α-galactosido-1 $\rightarrow$ 6-fructose). Les deux galactosides du fructose se différencient en outre par les modalités de leur oxydation par l'acide periodique.

2° Le lychnose a été soumis à une méthylation complète. Le produit méthylé dextrogyre est hydrolysé par SO_4H_2 N/1 6 h à 100°. L'hydrolysat neutralisé par le carbonate de baryum a été concentré à l'état de sirop jaune, fractionné par chromatographie sur bandes de papier épaisses avec le mélange benzène 170 vol/éthanol 50 vol/eau 15 vol.

Les emplacements des dérivés méthoxylés d'oses sont révélés par l'oxalate d'aniline ou l'oxalate d'urée, puis les bandes correspondantes sont découpées et extraites par le méthanol. Nous avons séparé et identifié :

a. Le triméthyl-2.3.4 D-glucose $[\alpha]_D^{20} + 63°,5$ (eau), anilide F 140°. Le dérivé triméthoxylé est déméthylé en glucose par l'acide bromhydrique et réduit l'acide periodique en libérant du formaldéhyde dans les mêmes proportions qu'un échantillon témoin de triméthyl-2.3.4 D-glucose, dont il possède en outre la mobilité chromatographique.

b. Le triméthyl-3.4.6 D-fructose dont il se forme un peu moins de 1 mol. Ce corps dextrogyre $[\alpha]_D^{20} + 25°$ (eau) migre par chromatographie comme le témoin et réduit comme ce dernier l'acide periodique avec libération de formaldéhylde. Le corps isolé est nettement différencié par chromatographie du triméthyl-1.3.4 D-fructose, qui est de plus lévogyre.

c. Le tétraméthyl-2.3.4.6 D-galactose, anilide F 193-194°, présentant en solution acétonique la mutarotation caractéristique de ce dérivé : $[\alpha]_D^{20} - 76°$ au début, passant à $+ 42°$ après huit jours pour demeurer constant.

Les microdosages par l'hypoïodite des corps élués d'un même chromatogramme ont indiqué des rapports moléculaires tétraméthylgalactose/triméthylglucose de 1,87 à 1,98.

Nous signalerons enfin que les divers échantillons de lychnose renferment une faible quantité d'un isomère migrant un peu plus rapidement par chromatographie; à cette impureté paraît être liée la présence après méthylation et hydrolyse d'une minime proportion d'un triméthyl D-fructose réduisant un peu plus d'une molécule d'acide periodique.

La mobilité de ce dérivé triméthylé diffère de celles des dérivés 1.3.4 et 3.4.6. mais est identique à celle du triméthyl-1.4.6 D-fructose.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) A. Archambault, J. E. Courtois, A. Wickström et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2875 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1121-1131 et p. 1133-1141.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Effet sur la leucémie 1210 de la Souris d'une combinaison par diazotation d'A-méthoptérine et de γ-globulines de hamsters porteurs de cette leucémie par hétérogreffe.* Note de MM. **Georges Mathé, Tran Ba Loc** et **Jean Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Il est montré que la combinaison par diazoréaction d'un antimétabolite tel que l'A-méthoptérine avec les γ-globulines de hamsters porteurs de leucémie 1210 par hétérogreffe a une activité sur la leucémie 1210 nettement supérieure à l'A-méthoptérine ou aux γ-globulines seules ou à l'addition des deux (non combinés).

Nous avons observé qu'il est possible de greffer la leucémie 1210 de la Souris dans la poche juggale de hamsters (3) et (4). Le but du présent travail est de rechercher si les γ-globulines de hamsters porteurs de cette leucémie par hétérogreffe sont capables de transporter un antimétabolite électivement sur les cellules de la leucémie 1210 isogreffée chez la Souris. L'antimétabolite choisi est l'A-méthoptérine, composé porteur de deux fonctions amines aromatiques grâce auxquelles on peut le combiner par diazoréaction aux γ-globulines.

Matériel et méthodes. — La leucémie 1210 utilisée est à son 487e passage sur souris de la lignée DBA_2. Trente hamsters ont reçu dans une poche juggale une injection de 20 millions de cellules leucémiques, puis sept jours après, une injection identique dans l'autre poche. Le sang a été prélevé dans le sinus caverneux sept jours après la seconde greffe. On a vérifié que les tumeurs étaient en parfaite condition. Les γ-globulines du sérum ont été isolées par la méthode de l'alcool à froid (1). Les anticorps non spécifiques ont été adsorbés autant que possible en mettant ces γ-globulines en contact d'un mélange de moelle, de foie et de rate de souris à la température de 4° pendant 24 h. La combinaison de γ-globulines et d'A-méthoptérine a été faite par diazoréaction (2). 45 souris $F_1(C_{57}\,Bl \times DBA_2)$ de 30 g ont reçu une injection de 1 million de cellules leucémiques et, le lendemain, elles ont reçu un des traitements suivants :

1° *Groupe* A : Rien.

2° *Groupe* B : γ-globulines de hamsters immunisés, à la dose de 125 mg/kg.

3° *Groupe* C : A-méthoptérine à la dose de 20 mg/kg.

4° *Groupe* D : γ-globulines (125 mg/kg) de hamsters immunisés, puis A-méthoptérine (20 mg/kg) immédiatement après (traitement associé).

5° *Groupe* E : γ-globulines de hamsters non immunisés combinés à l'A-méthoptérine par diazoréaction (même quantité de γ-globulines et d'A-méthoptérine que dans les autres groupes).

6° *Groupe* F : γ-globulines de hamsters immunisés combinés à l'A-méthoptérine par diazoréaction (même quantité de γ-globulines et d'A-méthoptérine que dans les autres groupes).

Les tests utilisés sont la mononucléose sanguine, la survie des animaux, les dimensions des tumeurs et de la rate.

Résultats. — Les résultats sont exposés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I. — *Survie.*

Groupe.	5e j.	6e j.	7e j.	8e j.	9e j.	10e j.	11e j.	12e j.	13e j.	14e j.	15e j.	40e j.
A.......	10	10	6	0				–		–		
B.......	5	5	1	0	–	–	–	–	–			–
C.......	10	10	10	10	8	5	0	–	–	–	–	–
D.......	5	5	5	5	3	3	0	–	–	–	–	–
E.......	5	5	4	4	4	2	0	–	–	–	–	–
F.......	10	10	8	8	8	8	7	6	5	4	1	1

TABLEAU II. — *Mononucléose.*

Groupe.	4e jour.	7e jour.	9e jour.	11e jour.	13e jour.
A	17 400	60 100	–	–	–
B	14 000	–	–	–	–
C	20 700	37 200	46 100	–	–
D	10 300	38 400	39 000	–	–
E	11 400	13 500	24 200	–	–
F	7 100	10 500	10 400	15 300	16 100

Dimensions des tumeurs et de la rate au moment de la mort. — Toutes les rates des groupes A, B, C, D et E, observées à l'autopsie, sont fortement hypertrophiées, celles du groupe F le sont très peu ou restent (chez trois souris) sensiblement égales à la rate normale.

Les tumeurs des souris des groupes A, B, C, D et E sont égales ou supérieures à 2,5 cm et celles du groupe F sont toutes inférieures à 0,5 cm.

La combinaison par diazotation d'A-méthoptérine et de γ-globulines de hamsters porteurs par hétérogreffe de la leucémie 1210 de la Souris est donc extrêmement efficace sur la leucémie 1210 isogreffée à des souris $F_1(C_{57}Bl \times DBA_2)$. Elle détruit complètement les cellules leucémiques dans deux cas favorables ou retarde considérablement l'apparition des tumeurs. Elle a permis la guérison complète d'une souris. Les expériences témoins faites avec l'A-méthoptérine seule, les γ-globulines immunes seules, l'addition de l'A-méthoptérine et des γ-globulines immunes, la combinaison de l'A-métho-

ptérine et des γ-globulines de hamsters non immunisés, suggèrent que les γ-globulines immunes transportent électivement, grâce à la diazoréaction, l'antimétabolite sur les cellules leucémiques.

Une nouvelle méthode générale de chimiothérapie semble ouverte : transporter électivement, par des γ-globulines de sérum immun, des agents chimiques actifs jusqu'à l'agent pathogène ou aux cellules malades, au moyen d'une fonction amine diazotable ou d'une autre combinaison chimique dont la recherche est en cours.

(1) H. Deutsch, *Methods in Medical Research*, 5, 1952, p. 284.

(2) K. Landsteiner et J. Van der Scheer, *J. Exper. Med.*, 55, 1932, p. 781 ; K. Landsteiner, *The specificity of Serological reactions*, Cambridge, 1945, Harvard University Press Ed.

(3) G. Mathé et J. Bernard, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1768.

(4) G. Mathé J. Chomé, et J. Bernard, *Conf. Europ. Hématol.*, Copenhague, 1957.

(*Centre de Recherche de l'Association Claude Bernard, Hôpital Hérold, Paris.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le développement de thromboses expérimentales de l'aorte chez la Seiche.* Note de MM. **Antoine Jullien**, **Jean Ripplinger** et **Jean Cardot**, présentée par M. Léon Binet.

Il s'agit de l'aorte céphalique, le plus gros des vaisseaux artériels qui, se détachant du ventricule, monte vers la tête, sous la coquille dorsale; elle est située à peu près dans le plan sagittal; son trajet est parallèle et dorsal à celui de l'œsophage; elle est engagée, avec ce dernier, dans l'espace conjonctif qui sépare les deux moitiés du foie.

Sa structure histologique que nous avons étudiée par divers procédés permet de la classer dans les artères de type musculaire. Elle comprend une tunique interne avec endothélium et limitante élastique interne, une media qui s'étend sur la majeure partie de l'épaisseur de la paroi et qui est constituée de plusieurs assises de fibres lisses annulaires et une tunique externe. La tunique moyenne contient aussi d'assez nombreuses formations élastiques que nous avons mises en évidence par la méthode de Gomori à la fuchsine-paraldéhyde, suivant Gabe.

Les cas de thrombose que nous avons observés ont tous été déclenchés à la suite de lésions expérimentales de la paroi de l'aorte, provoquées par de petits tampons d'ouate, imbibés de formol dilué et insérés à son niveau. Nous avons déterminé avec précision le mode opératoire et fixé le lieu d'introduction de l'agent irritant. Nous avons écarté le procédé qui consistait à enlever un volet dans la coquille, au-dessus de l'artère; celle-ci était mise à nu, mais le traumatisme, trop brutal, se révélait extrêmement dommageable pour la survie ultérieure de l'animal.

Tenant compte du fait que la portion antérieure de la glande hépatique avec l'aorte médiane n'adhère pas à la coquille à l'extrémité mousse, proximale de celle-ci, on abaisse la tête et le foie est ainsi découvert. Le tampon étant saisi entre les mors d'une pince fine, on perce facilement la capsule hépatique et l'on pousse le tampon entre cette dernière et la face dorsale de l'organe, au contact plus ou moins immédiat de l'artère. C'est là le procédé préférentiel; l'opération dure seulement quelques secondes; le délabrement produit est insignifiant et le choc opératoire réduit au minimum.

Les processus lésionnels de la paroi de l'aorte et le développement réactionnel consécutif d'un thrombus sont rapides; ils évoluent en des délais compris entre deux et quatre jours. L'importance du second paraît liée à l'intensité des premiers. Ceux-ci sont gradués et intéressent une épaisseur variable de la seule moitié dorsale de la paroi aortique, car la moitié ventrale qui regarde l'œsophage reste toujours intacte. Ces altérations consistent, soit en éraflures superficielles de la tunique moyenne, soit en érosions plus profondes, susceptibles d'approcher et même d'atteindre la tunique interne. Au maximum, il peut y avoir destruction de toute la moitié dorsale de la paroi; c'est là un cas extrême que nous laisserons de côté, car les phénomènes de thrombose les plus démonstratifs succèdent à une altération plus ou moins poussée de la seule tunique moyenne. Lorsque cette dernière est détruite dans sa majeure partie, la portion restante s'affaisse, ce qui rétrécit la lumière de l'artère, ralentit la circulation et crée ainsi une cause additionnelle à la formation du caillot.

Lorsque le traumatisme de la paroi est faible, il se constitue déjà, du côté lésé et à l'intérieur de l'aorte, un petit caillot adhérent à la tunique interne, formé en entier par des leucocytes granuleux, contigus qui, rapidement, à la périphérie du thrombus, se disposent en strates parallèles et montrent une évolution dans le sens fibroblaste habituel, décrit antérieurement par l'un de nous [1]. En outre, dans la lumière de l'artère et à des distances variables du caillot, on observe des groupes de leucocytes normaux, ce qui n'est jamais le cas dans les coupes d'aorte normale, toujours vide de cellules sanguines.

Lorsque la tunique moyenne est en majeure partie détruite, le thrombus leucocytaire acquiert un volume considérable remplissant complètement la lumière de l'artère. Ce bouchon, après quatre jours, est organisé sur le mode suivant : il se compose essentiellement d'une série de nodules de différentes tailles, étroitement contigus, centrés sur quelques leucocytes apparemment inaltérés, chaque nodule étant constitué d'une série d'assises concentriques à leucocytes modifiés et ayant atteint le stade préfibroblastique. Ces exemples de thrombose vasculaire sont, à notre connaissance, les premiers signalés chez les Invertébrés.

En résumé, l'altération expérimentale de ses tuniques est susceptible de provoquer le développement d'une thrombose de l'aorte. L'importance du caillot est fonction de l'intensité lésionnelle; ses éléments, rapidement organisés en nodules, sont constitués uniquement par des cellules sanguines qui montrent tous les stades d'évolution dans le sens fibroblaste habituel.

(1) A. Jullien, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 526.

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Effet clarifiant du dérivé d'éthynylation de la Δ^1-hydroadrénostérone au cours de l'hyperlipémie expérimentale.* Note (*) de MM. **Cyrille Plotka**, **Robert Jequier** et **Léon Velluz**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons précédemment décrit l'effet de protection relative qu'exerce l'adrénostérone (I) à l'égard de l'athérome expérimental provoqué par l'adrénaline (1). Poursuivant ces recherches avec plusieurs dérivés de l'adrénostérone préparés dans notre laboratoire, nous avons été conduits à étudier les effets de ces différents stéroïdes dans l'hyperlipémie expérimentale. Nous faisons état, dans cette Note, des résultats obtenus avec le dérivé d'éthynylation de la Δ^1-hydroadrénostérone (3-céto 11 β, 17 β-dihydroxy 17 α-éthynyl $\Delta^{1,4}$-androstadiène) (II) (F 289°, $[\alpha]_D + 0° \pm 1$ en dioxane).

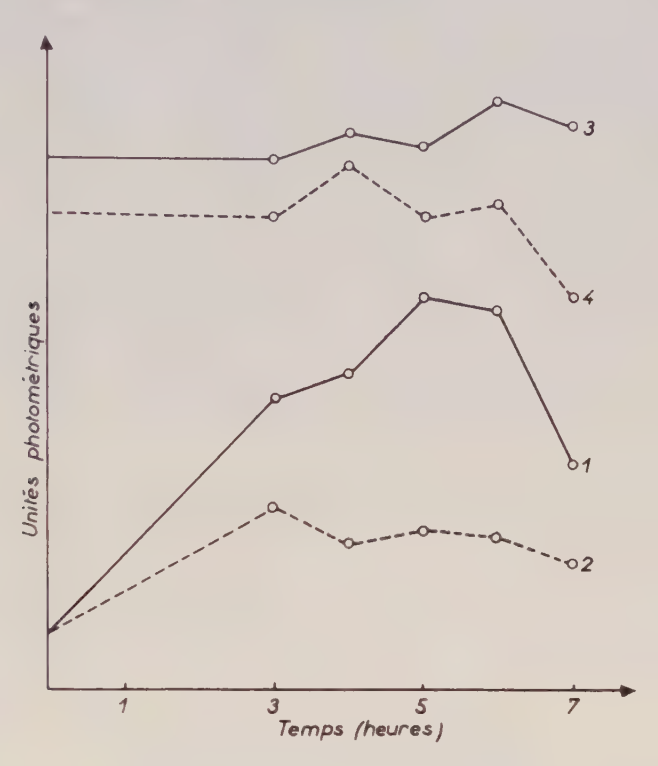
(I) (II)

1. Sur le Chien à jeun depuis 12 h, on effectue une première prise de sang et fait ingérer aussitôt 10 g/kg de crème de lait additionnée de 2 ml/kg d'une solution huileuse de stéroïde (II) (5 mg/ml). Les témoins reçoivent la même quantité de crème et de solvant huileux (2).

Des prises de sang sont pratiquées chaque heure, de la 3e à la 7e heure après l'ingestion de crème, en vue d'examiner la turbidité du plasma et d'étudier la réaction phénolique de Kunkel (3).

Le graphique permet d'observer que l'augmentation de la turbidité plasmatique est modérée chez les chiens qui ont reçu le dérivé d'éthynylation de la Δ^1-hydroadrénostérone. On note, d'autre part, que les valeurs moyennes fournies par la réaction de Kunkel révèlent des écarts significatifs entre les animaux traités et les témoins, 6 à 7 h après l'ingestion de crème.

2. On peut adopter une technique expérimentale voisine de celle décrite par Nichols, Rubin et Lindgren ([4]). On prépare donc une émulsion phosphatique de jaune d'œuf ([5]), centrifuge cette émulsion et prélève la partie surnageante qui contient les lipoprotéines. On dilue finalement au quart au moyen du même tampon phosphatique.



Hyperlipémie post-prandiale chez le Chien.
Turbidité du plasma : en 1, animaux témoins; en 2, animaux traités.
Réaction de Kunkel : en 3, animaux témoins; en 4, animaux traités.

Sur le Lapin à jeun, on injecte, en 5 mn environ, dans la veine marginale de l'oreille, 10 ml/kg de l'émulsion, puis 0,1 ml/kg d'une solution à 100 mg/ml, soit 10 mg/kg de Triton WR 1 339 ([6]), qui augmente et rend plus durable l'hyperlipémie obtenue, comme l'ont montré Friedman et Byers ([7]). Après 15 mn, on administre aux animaux le stéroïde (II) par voie buccale, à la dose de 5 mg/kg dans 1 ml de solvant huileux. Les prélèvements de sang sont effectués avant l'injection de l'émulsion, puis après 15 mn, 2, 4, 6 et 24 h, en vue d'examiner, comme dans la première série de nos essais, la turbidité du plasma et la réaction de Kunkel.

Cette expérience confirme les différences significatives que traduisait déjà la première série de nos essais : à savoir, une augmentation importante de la turbidité et de la réaction de Kunkel, pendant plusieurs heures, chez les témoins tandis que, 1 h 30 mn à 2 h après l'administration du

stéroïde, on observe une diminution de ces deux réponses. L'écart s'accentue dans les heures qui suivent (tableau).

	Turbidité du plasma. Lapins		Réaction de Kunkel. Lapins	
Temps.	témoins.	traités.	témoins.	traités.
0 h	46	42	110	120
15 mn	270	273	344	340
2 h	240	174	336	206
4 h	216	138	335	164
6 h	214	94	324	160
24 h	154	120	340	208

En bref, le dérivé d'éthynylation de la Δ^1-hydroadrénostérone exerce, *per os*, une forte activité clarifiante à l'égard de l'hyperlipémie qui suit un repas riche en graisse, chez le Chien. Le même stéroïde détermine, sur le Lapin, une clarification rapide du plasma après injection intraveineuse d'une émulsion lipoprotéique de jaune d'œuf.

(*) Séance du 3 mars 1958.

(1) C. Plotka, R. Jequier et L. Velluz, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 264.

(2) Composition du solvant : alcool benzylique, 5 ml; alcool éthylique, 3 ml; huile d'olive, q. s. p. 100 ml.

(3) H. G. Kunkel, E. H. Ahrens Jr. et W. J. Eisenmenger, *Gastroenterology*, 11, 1948, p. 499; technique de A. Lemaire, J. Cottet et R. Joyeuse, *Presse Médicale*, 62, 1954, p. 1699.

(4) A. V. Nichols, L. Rubin et F. T. Lindgren, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 85, 1954, p. 352.

(5) Poids égaux de jaune d'œuf et de tampon phosphatique M/15 de Sörensen à pH 8.

(6) Triton WR 1339 : produit de condensation du formaldéhyde avec l'éther de *p*-iso-octylphénol et de polyéthylène glycol (Winthrop Lab., U. S. A.).

(7) M. Friedman et S. O. Byers, *Amer. J. Physiol.*, **190**, 1957, p. 439.

ÉCONOMIE RURALE. — *Vaccination antibotulique du vison par injection unique d'anatoxine concentrée adsorbée.* Note de MM. **André Romain Prévot**, **Marcel Raynaud**, **André Turpin** et **René Sillioc**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Dans un travail antérieur (1), les résultats de la vaccination des Mustelidés par l'anatoxine botulique C β brute, en trois injections à 15 jours d'intervalle avaient été publiés : le Furet et le Vison résistent, 10 jours après la dernière injection à des doses d'épreuve de 10 à 100 DM (dose mortelle). Cette vaccination en trois temps n'a pas reçu des éleveurs un accueil sans critique, car la triple manipulation de centaines de ces carnivores est longue et pénible. Ainsi nous ont-ils demandé de mettre au point un vaccin actif après injection unique.

La toxine brute titrait 300 000 DMM-souris/ml. L'anatoxine a été concentrée par ultrafiltration sur membrane de collodion ([2]), soit directement à partir d'une anatoxine brute préparée par action du formol sur le filtrat de culture, soit indirectement. Dans ce dernier cas, c'est la toxine brute qui a été concentrée par ultrafiltration au 1/10e ou au 1/15e du volume initial, la détoxification étant réalisée sur la toxine concentrée ainsi obtenue.

L'anatoxine concentrée a été adsorbée à pH 6,8-7,0 sur un gel de phosphate de calcium, constitué essentiellement par de la brushite ([3]).

Le contrôle d'innocuité est fait sur souris et sur cobaye.

L'épreuve de ce vaccin a d'abord été fait sur cobaye. Une injection de 1 ml sous-cutanée permet à cet animal de résister 12 jours après à 1000 DMM par cobaye.

Ceci nous a incité à une expérience sur visons qui a été réalisée à Thimory, à la Visonnière-école, par le Docteur Vétérinaire Gruss.

Dix visons mâles reproducteurs de la variété Pastel pesant 2 kg environ ont reçu une injection de 1 ml sous-cutanée sans présenter le moindre signe de réaction et ont été éprouvés dix jours après avec des doses d'épreuves variant de 5 000 à 40 000 DM-vison (1 DM-vison = 60 DM-souris). Aucun des visons n'a montré, après ces épreuves très rudes, le moindre signe de botulisme. Nous pouvons donc maintenant remplacer l'ancienne méthode de vaccination en trois temps par une nouvelle méthode en un temps donnant des résultats très supérieurs à l'ancienne.

Nous ajoutons que la nouvelle anatoxine concentrée adsorbée trouvera un emploi très large dans la vaccination des Équidés et des Bovidés contre le botulisme Cβ, qui, depuis dix ans, s'est manifesté très souvent chez eux en France.

([1]) A. R. PRÉVOT et R. SILLIOC, *Bull. Acad. Vét. Fr.*, 30, 1957, p. 93.

([2]) J. J. QUIGLEY, *Amer. J. Hyg.*, 20, 1934, p. 218.

([3]) M. RAYNAUD, E. H. RELYVELD, A. TURPIN et R. MANGALO, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

La séance est levée à 15 h 35 m.

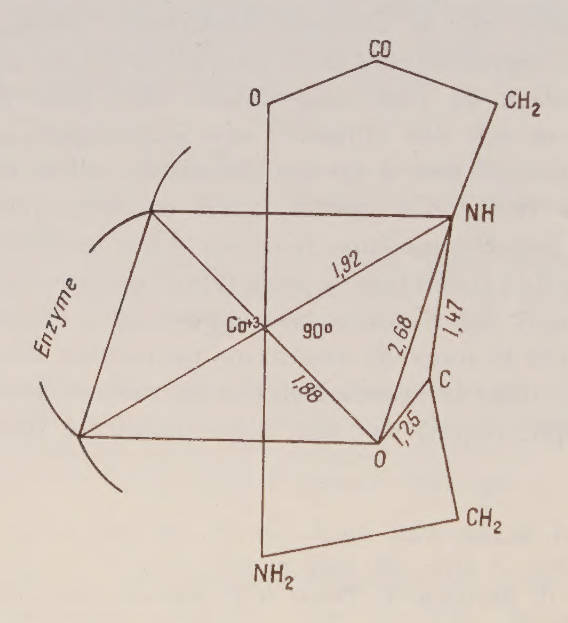
L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 6 janvier 1958.)

Note présentée le 23 décembre 1957, de Mme *Andrée Goudot*, Calcul des indices de liaison et des charges dans la liaison peptidique :

Page 118, la figure qui comprend au centre la formule HCo^{+3}, doit être remplacée par la suivante portant au même point la formule Co^{+3}.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1958.

(*suite et fin*).

Ministerio de agricultura de Colombia. *Desinfestacion de Bodegas. Comparacion de Cuatro insecticidas usados en la desinfestacion de Bodegas para granos almacenados*, por Gilberto Bravo. Separata de la Revista *Agricultura tropical*, vol. XIII, nº 10, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Augustin Cauchy, par Henri Milloux, in *Revue générale des sciences*, tome LXIV, nºs 9-10, 1957. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur; 1 fasc. 24 cm.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère. Fasc. 30-38. *État des périodiques figurant à la Bibliothèque de l'Institut Henri Poincaré*, par Madeleine Estève. Paris, Secrétariat mathématique, 1957; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théories physiques* dirigé par Louis de Broglie. 26e année, 1956-1957. Paris, Secrétariat mathématique, 1957; 1 fasc. multicopié 27 cm.

Ministère des travaux publics, des transports et du Tourisme. *Optique appliquée et photographie*, par Jean Cruset. Paris, 1957; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie biologique. LIII. *Flore de l'Afrique du Nord*, par René Maire. Vol. IV. Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Nouveau traité de chimie minérale. Tome III. Groupe I *a* (*suite*) : *Rubidium. Césium. Francium*. Groupe I *b* : *Généralités. Cuivre. Argent. Or*, par R. Collongues, Louis Hackspill, P. Hagenmuller, A. Hérold, J. Isabey, Paul Pascal, M. Perey. Tome IV. Groupe II : *Glucinium. Magnésium. Calcium. Strontium. Baryum. Radium*, par J. Bénard, G. Bouissières, H. Brusset, Th. Dupuis, A. Maillard, Paul Pascal, E. Rinck, P. Silber. Paris, Masson, 1958; 2 vol. 26 cm (présenté par M. P. Pascal).

Pure and applied mathematics. Vol. VI. *Differential equations : geometric theory*, by Solomon Lefschetz. New York, London, Interscience publishers, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

Biblioteca de zootehnie si medicinà veterinarà. I. *Piroplasme si piroplasmoze*. Vol. I, de Constantin C. Cernaianu. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romine, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Biblioteca de Chimie. I. *Despre teoria proceselor de polimerizare și polimerizarea acetilenei*, de O. F. Solomon. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romine, 1957; 1 vol. 21 cm.

Influenta anemiilor acute și repetate și a compresiunii cerebrale asupra activitatii nervoase superioare la animale, de Lucia Mîrza. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romine, 1957; 1 vol. 21 cm.

Manual de tuburi si circuite electronice. Vol. II, de Tudor Tanasescu. Bucuresti, Editura Academiei populare romine, 1957; 1 vol. 24 cm.

Opere alese. Vol. II. *Psihologie și Psihiatrie*, de C. I. Parhon. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romine, 1957; 1 vol. 24,5 cm.

Aerodinamico vitezelor mari. Fluide compresibile, de Elie Carafoli. Bucuresti, Editura Academiei Republicii populare romine, 1957; 1 vol. 24,5 cm.